

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 549 693**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.11.2007 E 07840022 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.09.2015 EP 2081968**

54 Título: **Sistemas catalizadores y procesos de polimerización**

30 Prioridad:

14.11.2006 US 858824 P

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

30.10.2015

73 Titular/es:

**UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)
5555 SAN FELIPE STREET SUITE 1950
HOUSTON, TX 77056-2746, US**

72 Inventor/es:

**MURUGANANDAM, NATARAJAN;
ABICHANDANI, JEEVAN;
TERRY, KERSTEN A.;
PATEL, HEMANT G. y
RODRIGUEZ, GEORGE**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 549 693 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

Sistemas catalizadores y procesos de polimerización

Campo de la invención

Generalmente, la invención se refiere a métodos de polimerización de olefinas que usan sistemas catalizadores.

5 Antecedentes de la invención

Los polímeros producidos con una distribución de peso molecular multimodal ofrecen propiedades de producto únicas. Los productos multimodales, en particular los productos bimodales, se pueden producir por medio de diversos métodos, tales como mezcla de diferentes polímeros, produciendo polímeros multimodales en una serie de condiciones de reacción, y haciendo reaccionar diferentes catalizadores en una condición de reacción individual. Un método que se ha comprobado que resulta comercialmente viable, es la producción de sistemas catalizadores multimodales en los cuales el sistema de catalizador comprende más de un catalizador o componente de catalizador y, de este modo, en efecto, proporciona más de un sitio activo para polimerizar monómeros durante el proceso de polimerización. Cuando se alimenta a un sistema de reacción, cada componente de catalizador produce de forma concurrente un componente polimérico con propiedades de producto distintas. El resultado neto es una composición polimérica con distintas ventajas de producto.

El documento WO-A-2006/022918 divulga una composición de polietileno bimodal de alta densidad que tiene una densidad de 0,940 g/cc o más, comprendiendo la composición un componente de polietileno de peso molecular elevado y un componente de polietileno de bajo peso molecular, en el que la relación de peso molecular medio expresado en peso del componente de alto peso molecular con respecto al peso molecular medio expresado en peso del componente de bajo peso molecular (MW_{HMW} ; MW_{LMW}) es de 30 o más; y la composición se califica como material PE 100 de manera que, de acuerdo con ISO 1167, una tubería formada a partir de la composición que se somete a una resistencia interna de tubería tiene una tensión extrapolada de 10 MPa o más cuando se extrapola la curva de resistencia interna de la tubería a un período de 50 a 100 años de acuerdo con ISO 9080:2003 (E).

El documento US-B-5.393.851 proporciona una composición y un proceso en el que se disuelve un catalizador de metaloceno en un alcoxano que se ha disuelto en un disolvente para formar una disolución madre concentrada de metaloceno que se puede almacenar durante al menos 14 días. Se almacena la disolución de metaloceno-alcoxano en un entorno libre de oxígeno y agua a temperaturas de -4°C a 29°C .

El documento WO-A-96/26967 divulga complejos de tris(pentafluorofenil)borato y complejos que contienen los complejos de borano con un compuesto organometálico, ya sea un compuesto neutro o en forma de sal ácida que son útiles como catalizadores para la polimerización y copolimerización de olefinas y productos poliméricos preparados usando estos catalizadores.

El documento US-B-4.522.982 divulga polímeros de estereobloques-isotácticos de alfa-olefinas y un proceso para la producción de los mismos.

El documento US-B-6.265.339 divulga un proceso para la preparación de un catalizador de metal de transición sobre un soporte que comprende un material de soporte orgánico o inorgánico en forma de partículas, un complejo de metal de transición y un compuesto capaz de formar iones de metaloceno.

El documento EP-A-387.609 divulga polímeros sindiotácticos de alfa-olefinas seleccionadas entre el grupo que consiste en 1-buteno, 4-metil-1-penteno y 4-metil-1-hexeno y uno de sus métodos de preparación por medio de polimerización de dichas olefinas con catalizadores que se obtienen a partir de compuestos de ciclopentadienil Zr o Hf específicos y compuestos de aluminóxano.

El documento WO-A-99.20664 divulga catalizadores de metaloceno para la polimerización de propileno.

Las patentes de Estados Unidos Nos. 6.605.675, 6.846.886, 6.956.089, 6.689.847, 6.274.684, 6.841.631, 6.894.128, 6.534.604 y las publicaciones PCT WO 2002/046243 y el documento WO 2001/030861, generalmente, describen procesos y técnicas para la preparación de sistemas catalizadores multimodal, y polimerización con estos sistemas catalizadores multimodal. Por ejemplo, estas referencias comentan composiciones de catalizador bimodal que comprenden una combinación de un compuesto metálico que contienen un elemento del Grupo 15 (un compuesto de bisamida) y un compuesto de metaloceno. Una de las ventajas de estos sistemas catalizadores multimodal se basa en la relación de separación de peso molecular de polímero producido de alto a bajo peso molecular). No obstante, la productividad del sistema de catalizador y la separación de peso molecular del polímero producido con estos catalizadores multimodales puede verse afectada de forma significativa por la degradación debida al envejecimiento del catalizador multimodal.

Normalmente, se describe el "envejecimiento" como la desactivación del catalizador o pérdida de la productividad del sistema de catalizador con el tiempo. Este problema se acentúa cuando los sistemas catalizadores incluyen dos o más componentes de catalizador que envejecen con tasas diferentes. Normalmente, se puede adivinar el grado de

5 envejecimiento midiendo la actividad o productividad de un lote de catalizador concreto durante un tiempo prolongado. Debido a que el sistema de catalizador puede cambiar durante un período de tiempo tal como días o meses, ya sea en su totalidad o en parte, por sus componentes de catalizador respectivos, normalmente la exploración de este fenómeno requiere tiempo y recursos significativos. Además, se requieren muestras múltiples y ensayos de polimerización para garantizar resultados positivos.

10 Se han desarrollado diversos métodos y sistemas para someter a ensayo los sistemas catalizadores. Por ejemplo, Brummer, Oliver et al., "High-Throughput Screening Applied To Process Development", Handbook of Combinatorial Chemistry, Vol. 2, 2002, páginas 864-884, Boussie, T.R. et al., "A Fully Integrated High-Throughput Screening Methodology for the Discovery of New Polyolefin Catalysts: Discovery of a New Class of High Temperature Single-Site Group (IV) Copolymerization Catalysts", Journal of the American Chemical Society (2003), 125(14), páginas 4306-4317, Murphy, Vince et al., "High-Throughput Approaches For The Discovery and Optimization of New Olefin Polymerization Catalysts", Chemical Record (2002), 2(4) páginas 278-289 y Boussie T. R. et al. "A Fully Integrated High-Throughput Screening Methodology For The Discovery of New Polyolefin Catalysts: Discovery Of A New Class of High Temperature Single-Site Group (IV) Copolymerization Catalysts", Journal of the American Chemical Society (2003), 125(14), páginas 4306-17, generalmente, comentan métodos de uso de dispositivos y métodos de detección de alto rendimiento y en el desarrollo y evaluación de sistemas catalizadores. La patente de Estados Unidos N°. 6.440.745, la Solicitud de Patente de Estados Unidos N°. Publicación 2003/161763 y las publicaciones PCT WO 1999/064160, el documento WO 2001/098371 y el documento WO 2000/009255 también comentan diversos métodos de ensayo.

20 Otras referencias de antecedentes incluyen el documento WO 2005/068076, el documento WO 2006/022918 y el documento WO 2006/086104.

25 Por consiguiente, existe la necesidad de comprender los efectos del envejecimiento y sistemas catalizadores tales como sistemas catalizadores multimodales, y a su vez, para controlar su envejecimiento. Existe la necesidad adicional de polimerizar olefinas con estos sistemas catalizadores para producir, por ejemplo, composiciones poliméricas multimodales al tiempo que es posible predecir y controlar determinadas propiedades de proceso y de producto, tales como, por ejemplo, la productividad del sistema de catalizador y las propiedades del polímero tales como, por ejemplo, la distribución de peso molecular.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un método de polimerización de olefinas que comprende:

30 (a) proporcionar un sistema de catalizador multimodal que comprende un sistema de catalizador de bisamida y un sistema de catalizador que no es de bisamida;

(b) almacenar el sistema de catalizador multimodal durante al menos 30 días a una temperatura controlada de menos de -9 °C;

35 (c) poner en contacto el sistema de catalizador multimodal con un monómero seleccionado entre el grupo que consiste en alfa olefinas C₂ a C₄ en un proceso de polimerización; y

(d) producir un polímero multimodal,

en el que se considera que el catalizador está en almacenamiento desde el momento en que se fabrica hasta el momento en el que se inyecta en un sistema de polimerización.

40 El sistema de catalizador multimodal comprende un sistema de catalizador de bisamida y un sistema de catalizador que no es de bis-amida. En otra realización, el sistema de catalizador de bis-amida comprende un compuesto de catalizador metálico que contiene un elemento del Grupo 15. En otras realizaciones, el sistema de catalizador que no es de bisamida comprende un sistema de catalizador de metaloceno o un sistema de catalizador de metal de transición convencional. La temperatura controlada es menor de -9 °C.

45 En otras realizaciones, el sistema de catalizador de bisamida comprende un compuesto de catalizador de metal que comprende un átomo metálico del grupo 3 a 14 ligado a al menos un grupo saliente aniónico y también ligado a al menos dos átomos del grupo 15, al menos uno de los cuales también está ligado a un átomo del grupo 15 o 16 a través de otro grupo que puede ser un grupo hidrocarburo C₁ a C₂₀, un grupo que contiene heteroátomo, silicio, germanio, estaño, plomo, fósforo o un halógeno, en el que el átomo del grupo 15 o 16 puede no estar ligado, estar ligado a hidrógeno, un grupo que contiene un átomo del grupo 14, un halógeno o un grupo que contiene heteroátomo y en el que cada uno de los dos átomos del grupo 15 también está ligado a un grupo cíclico y puede opcionalmente estar ligado a hidrógeno, un halógeno, un heteroátomo o un grupo hidrocarbilo, o un grupo que contiene heteroátomo.

55 El sistema de catalizador multimodal en algunas realizaciones comprende una mezcla de catalizador secada por pulverización, en la que la mezcla de catalizador secada por pulverización comprende un compuesto de catalizador de bisamida, un compuesto de catalizador de metaloceno, un activador y un disolvente residual. La mezcla de

5 catalizador secada por pulverización en algunas de estas realizaciones comprende de 1 a 3 % en peso (porcentaje en peso) del compuesto de catalizador de bisamida y el compuesto de metaloceno combinado. La mezcla de catalizador secada por pulverización en otras realizaciones comprende de 30 a 50 % en peso del activador. En otra realización, la mezcla de catalizador secada por pulverización comprende de 50 a 70 % en peso de un material de relleno de sílice y de 2 a 4 % en peso de disolvente residual.

10 En una realización de la invención, la mezcla secada por pulverización se dispersa en un líquido para formar una mezcla de catalizador en suspensión. En una realización, el líquido comprende un aceite y un hidrocarburo, en el que el hidrocarburo es C₆ o un alcano superior. En una realización, el alcano C₆ o superior es hexano. En otra realización, el alcano C₆ o superior es un disolvente isoparafínico de alta pureza que tiene un punto de ebullición ASTM D 86 por encima de 97 °C. En una realización, la mezcla de catalizador en suspensión comprende de 15 a 30 % en peso de la mezcla de catalizador secada por pulverización. En otra realización, la mezcla de catalizador en suspensión comprende de 60 a 70 % en peso del aceite y menos de 20 % en peso de un alcano C₆ o superior. En una alternativa a esta realización, la productividad del catalizador envejecido es de al menos 85 % de la productividad de catalizador nuevo, mientras que en otra realización, la productividad del catalizador envejecido es de al menos 90 % de la productividad del catalizador nuevo. En otras realizaciones alternativas, se almacena el catalizador multimodal durante al menos 60 días, y en otras realizaciones alternativas, se almacena el catalizador multimodal durante al menos 100 días.

20 En una realización del método: el sistema de catalizador de bisamida comprende un soporte, un activador y un compuesto de catalizador metálico que contiene un elemento del Grupo 15; el sistema de catalizador que no es de bisamida comprende un compuesto de catalizador de metaloceno; se lleva a cabo la etapa de contacto a una temperatura mayor de 60 °C y una presión manométrica de 1,4 a 2,8 MPa (de 200 psig a 400 psig); se almacena el sistema de catalizador multimodal durante al menos 30 días; la temperatura controlada es menor de -9 °C; y la fracción de peso molecular elevado de un polímero de catalizador envejecido producido en la etapa de contacto es de al menos 85 % de la fracción de peso molecular elevado de un polímero de catalizador nuevo. En una alternativa a esta realización, la fracción de peso molecular elevado del polímero de catalizador envejecido es de al menos 90 % de la fracción de peso molecular elevado de un polímero de catalizador nuevo. En otras realizaciones alternativas, se almacena el catalizador multimodal durante al menos 60 días, y en otras realizaciones alternativas, se almacena el catalizador multimodal durante al menos 100 días.

30 La actual invención también proporciona un método de polimerización de olefinas para producir un polímero multimodal que comprende las etapas de: proporcionar un sistema de catalizador multimodal que comprende un sistema de catalizador de bisamida y un sistema de catalizador que no es de bisamida; y poner en contacto el sistema de catalizador multimodal con una composición de alfa olefina en un proceso de polimerización para producir un polímero multimodal, en el que se predice la propiedad del producto del polímero multimodal usando una respuesta característica de envejecimiento predicha del sistema de catalizador multimodal. En una realización, se determina la respuesta característica de envejecimiento predicha usando un método de envejecimiento acelerado. En otra realización, el método de envejecimiento acelerado usa una unidad de polimerización de alto rendimiento.

40 En otra realización en la que se predice una propiedad de producto del polímero multimodal usando una característica de envejecimiento predicha, el método puede comprender además las etapas de primero determinar la respuesta característica de envejecimiento del sistema de catalizador de bisamida; determinar una segunda respuesta característica de envejecimiento del sistema de catalizador que no es de bisamida; y combinar la primera respuesta característica de envejecimiento y la segunda respuesta característica de envejecimiento para producir la respuesta característica de envejecimiento predicha del sistema de catalizador multimodal.

45 En otra realización en la que se predice la propiedad de producto del polímero multimodal usando la característica de envejecimiento predicha, el sistema de catalizador que no es de bis-amida comprende un compuesto de catalizador de metaloceno, y el sistema de catalizador de bisamida comprende un soporte, un activador y un compuesto de catalizador metálico que comprende un grupo de 3 a 14 átomos metálicos ligado a al menos un grupo saliente aniónico y también ligado a al menos dos átomos del grupo 15, al menos uno de los cuales está también ligado a un átomo del grupo 15 o 16 a través de otro grupo que puede ser un grupo hidrocarburo C₁ a C₂₀, un grupo que contiene heteroátomo, silicio, germanio, estaño, plomo, fósforo o un halógeno, en el que el átomo del grupo 15 o 16 puede no estar ligado o estar también ligado a hidrógeno, un grupo que contiene un átomo del grupo 14, un halógeno, o un grupo que contiene heteroátomo, y en el que cada uno de los dos átomos del grupo 15 están también ligados a un grupo cíclico y puede opcionalmente estar ligado a hidrógeno, un halógeno, un heteroátomo o un grupo hidrocarburo, o un grupo que contiene un heteroátomo.

55 En otra realización en la que se predice la propiedad del producto del polímero multimodal usando una característica de envejecimiento predicha, la composición de alfa olefina comprende un monómero seleccionado entre el grupo que consiste en alfa olefinas C₂ a C₄ y un comonómero seleccionado entre el grupo que consiste en alfa olefinas C₄ a C₈, y en el que el contacto tiene lugar a una temperatura mayor de 60 °C y una presión manométrica de 1,4 a 2,8 MPa (de 200 psig a 400 psig).

60 En otra realización, la primera respuesta características de envejecimiento es una primera respuesta de productividad del catalizador del sistema de catalizador de bisamida en función del tiempo, la segunda respuesta

característica de envejecimiento es una segunda respuesta de productividad de catalizador del sistema de catalizador que no es de bisamida en función del tiempo, y la respuesta característica de envejecimiento predicha es una respuesta de productividad del catalizador envejecido del sistema de catalizador multimodal en función del tiempo.

5 En otra realización, la primera respuesta característica de envejecimiento es una primera respuesta de distribución de peso molecular del sistema de catalizador de bisamida tras un tiempo de almacenamiento, la segunda respuesta característica de envejecimiento es una segunda respuesta de distribución de peso molecular del sistema de catalizador que no es de bisamida en función del tiempo, y la respuesta característica de envejecimiento predicha es una respuesta predicha de distribución de peso molecular usando el catalizador multimodal en función del tiempo.

10 En varias realizaciones en las que la propiedad del producto del polímero multimodal se predice usando una característica de envejecimiento predicha, el tiempo de almacenamiento es de al menos 30, 60 o 100 días.

En otra realización del método, la primera respuesta característica de envejecimiento es una primera respuesta del índice en masa fundida del sistema de catalizador de bisamida en función del tiempo, la segunda respuesta característica de envejecimiento es una segunda respuesta de índice en masa fundida del sistema de catalizador que no es de bisamida en función del tiempo, y la respuesta característica de envejecimiento predicha es una respuesta predicha de índice en masa fundida del sistema de catalizador multimodal en función del tiempo.

15 En otra realización, la propiedad del producto predicha es un índice en masa fundida del polímero multimodal, un contenido residual de catalizador, una distribución de peso molecular, un porcentaje de componente de peso molecular elevado, o un porcentaje de componente de bajo peso molecular.

20 En otras realizaciones, la respuesta característica de envejecimiento predicha es la respuesta de productividad, la respuesta de hidrógeno, la respuesta de comonomero o la respuesta de comonomero del sistema de catalizador multimodal.

En otras realizaciones, la respuesta de envejecimiento predicha es la respuesta de productividad, la respuesta de hidrógeno, la respuesta de comonomero, o la respuesta de comonomero del sistema de catalizador multimodal determinada en el reactor discontinuo en fase gas.

25 En otras realizaciones, la primera respuesta característica de envejecimiento y la segunda respuesta característica de envejecimiento se determinan usando un método de envejecimiento acelerado. En realizaciones adicionales, el método de envejecimiento acelerado usa una unidad de ensayo de polimerización de alto rendimiento.

30 En otra realización, se desarrolla un modelo de respuesta característica de envejecimiento del sistema de catalizador multimodal, basado en las suposiciones de una disminución de primer orden o una disminución de segundo orden.

La invención también proporciona un método para controlar el envejecimiento de un catalizador multimodal que comprende: proporcionar un sistema de catalizador multimodal que comprende un sistema de catalizador de bisamida y un sistema de catalizador que no es de bisamida; y transportar el sistema de catalizador multimodal en un recipiente portátil, en el que el recipiente portátil se mantiene a una temperatura controlada menor de -9 °C.

35 En otra realización en la que se transporta el catalizador multimodal, el sistema de catalizador de bisamida comprende un compuesto de catalizador metálico que contiene un elemento del grupo 15. En otra realización en la que se transporta el catalizador multimodal, el sistema de catalizador de bisamida comprende un sistema de catalizador de metaloceno.

40 En otra realización en la que se transporta el catalizador multimodal, el sistema de catalizador que no es de bisamida comprende un sistema de catalizador de metaloceno, y el sistema de catalizador de bisamida comprende un compuesto de catalizador metálico que comprende un átomo metálico del grupo 3 o 4 ligado a al menos un grupo saliente aniónico y también ligado a al menos dos átomos del grupo 15, al menos uno de los cuales está también ligado a un átomo del grupo 15 o 16 a través de otro grupo que puede ser un grupo hidrocarburo C₁ a C₂₀, un grupo que contiene heteroátomo, silicio, germanio, estaño, plomo, fósforo o un halógeno, en el que el átomo del grupo 15 o 16 puede no estar ligado o estar ligado a hidrógeno, un grupo que contiene un átomo del grupo 14, un halógeno, o un grupo que contiene heteroátomo, y en el que cada uno de los dos átomos del grupo 15 también está ligado a un grupo cíclico y puede opcionalmente estar ligado a hidrógeno, un halógeno, un heteroátomo o un grupo hidrocarbilo, o un grupo que contiene heteroátomo. En una realización adicional de la realización inmediatamente anterior, la temperatura controlada es menor de -9 °C.

Otra clase de realizaciones proporciona un recipiente que comprende el sistema de catalizador multimodal en el que el sistema de catalizador multimodal o el sistema de catalizador se mantiene a una temperatura controlada. En al menos una realización, el sistema de catalizador multimodal se puede agitar al tiempo que se encuentra en el recipiente.

55 Otra realización de la invención proporciona un método de polimerización de olefinas, que además comprende las

etapas de: a) calentar el sistema de catalizador multimodal tras el almacenamiento del sistema de catalizador multimodal a temperatura controlada; y b) agitar el sistema de catalizador multimodal antes del contacto del mismo con el monómero.

En otra realización, el sistema de catalizador multimodal se agita tras el calentamiento del mismo.

5 En al menos una realización, el sistema de catalizador multimodal se agita durante al menos 24 horas.

En al menos una realización, el sistema de catalizador multimodal se agita a al menos 10 °C antes del contacto con el monómero.

En al menos otra realización, el sistema de catalizador multimodal se calienta a al menos 10 °C antes de la agitación.

10 Otras características y ventajas de la presente invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada.

Breve resumen de las figuras

15 Las siguientes figuras forman parte de la presente memoria descriptiva y se incluyen para demostrar de forma adicional determinados aspectos de la presente invención. La invención se puede comprender mejor por referencia a uno o más de estos dibujos en combinación con la descripción detallada de las realizaciones específicas presentadas en la presente memoria:

La Figura 1 es un gráfico que muestra el cambio de productividad con el tiempo de un polvo de catalizador multimodal almacenado a múltiples temperaturas.

20 La Figura 2 es un gráfico que muestra el cambio de productividad con el tiempo de un polvo de catalizador multimodal y una suspensión de catalizador multimodal almacenados a varias temperaturas, y a la temperatura controlada de la presente invención.

La Figura 3 es un gráfico que muestra el cambio en la distribución de peso molecular del polímero producido usando un catalizador multimodal envejecido usando un método de envejecimiento acelerado.

25 La Figura 4 es un gráfico que muestra la distribución de peso molecular del polímero producido usando un catalizador multimodal almacenado a una temperatura controlada de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

La invención proporciona un método de polimerización de olefinas que comprende:

(a) proporcionar un sistema de catalizador multimodal que comprende un sistema de catalizador de bisamida y un sistema de catalizador que no es de bisamida;

30 (b) almacenar el sistema de catalizador multimodal durante al menos 30 días a una temperatura controlada de menos de -9 °C;

(c) poner en contacto el sistema de catalizador multimodal con un monómero seleccionado entre el grupo que consiste en alfa olefinas C₂ a C₄ en un proceso de polimerización; y

(d) producir un polímero multimodal,

35 en el que se considera que el catalizador está en almacenamiento desde el momento en que se fabrica hasta el momento en que se inyecta en un sistema de polimerización.

En otra realización, se pone en contacto el sistema de catalizador con un monómero seleccionado entre el grupo que consiste en alfa olefinas C₂ a C₄ y un comonómero seleccionado entre el grupo que consiste en alfa olefinas C₄ a C₈ en el proceso de polimerización.

40 Según se usa en la presente memoria, "envejecimiento de catalizador" se refiere a un fenómeno en el que la respuesta del sistema de catalizador cambia con el tiempo durante el cual se almacena la mezcla de catalizador tras la fabricación. Estos cambios en la respuesta del sistema de catalizador quedan reflejados en el hecho de que el sistema de catalizador tiene diferentes respuestas cuando se compara para producir un polímero en las mismas condiciones una vez que se almacena la mezcla de catalizador durante un período de tiempo, una vez que se ha fabricado el catalizador. Por ejemplo, la productividad del catalizador de una mezcla de catalizadores puede disminuir, o la distribución de peso molecular del polímero producido puede variar una vez que se almacena la mezcla de catalizador durante un período de tiempo. Esto resulta particularmente problemático para los sistemas catalizadores multimodal. Por ejemplo, en un sistema de catalizador bimodal, se produce un componente polimérico de alto peso molecular (HMW) a partir de un primer componente de catalizador y se produce un componente polimérico de bajo peso molecular (LMW) a partir de un segundo componente de catalizador en las mismas

45

50

condiciones de reacción. Sobre todo, la productividad está condicionada por estas actividades de componente. Además, la distribución de peso molecular viene determinada por las productividades relativas de estos dos componentes. De este modo, cuando el envejecimiento afecta a la productividad, también afecta a la distribución de peso molecular. Específicamente, el HMW o índice de flujo y la separación (porcentaje de HMW y LMW) se ven afectados por el envejecimiento. Esto tiene un efecto sobre las propiedades del producto. La expresión "polímero multimodal", según se usa en la presente memoria, significa un polímero que comprende al menos una "distribución de peso molecular bimodal", cuyo término se entiende que tiene la definición más amplia que las personas de la técnica apropiada han otorgado a esa expresión reflejada en las publicaciones impresas y en las patentes expedidas. De este modo, en una realización preferida, un polímero multimodal puede tener al menos dos picos de peso molecular. Por ejemplo, se considera que una composición individual que incluya poliolefinas con al menos dos distribuciones de peso molecular identificables, es un polímero "multimodal", tal y como se usa ese término en la presente memoria. Preferentemente, además de diferentes pesos moleculares, los componentes poliméricos pueden tener también diferentes niveles de distribución de comonomeros.

El término "unimodal", tal y como se usa en la presente memoria, para describir un polímero o una composición polimérica, significa cualquier polímero, por ejemplo polietileno, que no sea multimodal como se ha definido anteriormente, por ejemplo, uno que tenga una distribución de peso molecular individual.

Las expresiones "sistema de catalizador multimodal" o "catalizador multimodal", tal y como se usan en la presente memoria, se refieren a un sistema de catalizador que comprende al menos dos componentes o sistemas catalizadores, cada uno de ellos capaz de producir un polímero con diferentes propiedades de producto, tal como, por ejemplo, distribución de peso molecular, distribución de comonomeros u otra propiedad de producto. Se pretende que la expresión "sistema de catalizador multimodal" incluya un catalizador bimetálico así como también un sistema de catalizador múltiple, e incluya cualquier composición, mezcla o sistema que incluya al menos dos compuestos de catalizador diferentes, que tienen cada uno un grupo metálico diferente. Preferentemente, cada compuesto de catalizador diferente se basa en una partícula de soporte individual, de manera que el catalizador dual o bimetálico esté sobre un catalizador dual o bimetálico sobre soporte. No obstante, según se usa en la presente memoria, la expresión catalizador multimodal también incluye de forma amplia un sistema o mezcla en el que los catalizadores se basan en una colección de partículas de soporte, y otro catalizador se basa en otra colección de partículas de soporte. Preferentemente, en ese último ejemplo, se introducen los dos catalizadores sobre soporte en un reactor individual, de forma simultánea o secuencial, y se lleva a cabo la polimerización en presencia del sistema de catalizador dual o bimetálico, es decir, las dos colecciones de catalizadores sobre soporte. Opcionalmente, los sistemas catalizadores descritos anteriormente pueden contener otros componentes tales como activadores y aditivos de continuidad. Los sistemas catalizadores descritos anteriormente pueden tener metales iguales o diferentes, ligandos iguales o diferentes y grupos salientes iguales o diferentes.

Sin pretender quedar ligado a teoría particular alguna, se piensa que la respuesta del catalizador es variable con el tiempo debido a que la respuesta de polimerización de los diversos componentes del sistema de catalizador puede variar con el tiempo con tasas variables. Se ha descubierto que la tasa de este cambio con el tiempo depende de la temperatura a la cual se almacena el catalizador. Este cambio en la respuesta del catalizador resulta particularmente problemático para los sistemas catalizadores multimodales, especialmente cuando el sistema de catalizador multimodal comprende un componente de catalizador de bisamida y un componente de catalizador que no es de bisamida. Si la respuesta de polimerización de los dos componentes de catalizador cambia con una tasa diferente, entonces las propiedades del polímero producido en las mismas condiciones de reactor cambia con el envejecimiento del catalizador.

Sin pretender quedar ligado a teoría particular alguna, también se piensa que un componente de catalizador de bisamida es más inestable térmicamente que un componente de catalizador que no es de bis-amida. Esto se puede observar por medio del cambio drástico con el tiempo de la productividad del catalizador y la respuesta de polimerización (véase los Ejemplos siguientes) de un catalizador que contiene únicamente un componente de catalizador de bisamida, en particular cuando se almacena a temperaturas elevadas. Por el contrario, un catalizador que contiene un componente que no es de bis-amida exhibe un cambio mucho menor en el tiempo en la respuesta de polimerización del catalizador. De este modo, cuando el sistema de catalizador comprende un componente de bisamida y un componente que no es de bisamida, la respuesta de polimerización de los dos componentes varía con una tasa diferente. Esta diferencia es mayor a temperaturas de almacenamiento elevadas. Debido a que la respuesta de peso molecular y la productividad de los dos componentes son diferentes con el tiempo, se produce un polímero multimodal diferente en las mismas condiciones. El cambio en la respuesta depende de la duración de almacenamiento del sistema de catalizador y la temperatura de almacenamiento.

Si la respuesta de polimerización de un sistema de catalizador es impredecible, se producen cantidades significativas de material no conforme al comienzo de una operación de catalizador (según se usa en la presente memoria, "operación de catalizador" es el período de tiempo en el que se alimenta un recipiente particular de catalizador en el sistema de reacción) al tiempo que se evalúan las respuestas de polimerización y se modifican las condiciones de reacción para compensar. Se repite este proceso si se alimenta un lote de catalizador que sea nuevo o viejo en el sistema de reacción. Además, una productividad de catalizador pobre se traduce en que algunos lotes de catalizador viejos no se puedan usar. Por medio de almacenamiento del catalizador a temperatura controlada, la respuesta del catalizador es más predecible, y en algunos casos, estable durante largos períodos de

almacenamiento. Debido a que el catalizador es más predecible, se produce menos producto no conforme al comienzo de la operación del catalizador.

5 Según se usa en la presente memoria, "catalizador envejecido" se refiere a un catalizador, en una realización particular, un sistema de catalizador multimodal, que se ha almacenado durante un período de tiempo, normalmente más de 5 días, preferentemente más de 30 días, más preferentemente más de 60 días e incluso más preferentemente más de 100 días.

10 Según se usa en la presente memoria, "productividad de catalizador nuevo" se refiere a la productividad de catalizador del sistema de catalizador multimodal cuando se alimenta al sistema de polimerización de forma temprana (antes de que el catalizador cambie de forma sustancial) una vez que se ha fabricado el catalizador. Una "productividad de catalizador envejecido" se refiere a productividad del catalizador del sistema de catalizador multimodal cuando se alimenta en el sistema de polimerización una vez que el catalizador se ha almacenado durante un período de tiempo, más de 30 días, más preferentemente más de 60 días e incluso más preferentemente más de 100 días. En una realización de la invención, la productividad del catalizador envejecido es de al menos 75 % de la productividad del catalizador nuevo, y preferentemente mayor de 85 % de la productividad del catalizador nuevo e incluso más preferentemente mayor de 90 % de la productividad del catalizador nuevo.

15 Se puede caracterizar un cambio en la distribución de peso molecular del polímero por medio de la medición de las fracciones de peso molecular elevado y peso molecular bajo de un "polímero de catalizador nuevo" (polímero producido usando un sistema de catalizador multimodal antes de que cambie sustancialmente el catalizador) y comparando éstas con las fracciones de peso molecular elevado y peso molecular bajo de un "copolímero de catalizador envejecido" (polímero producido usando un catalizador multimodal que se ha almacenado durante un período de tiempo). En una realización de la invención, la fracción de peso molecular elevado de un polímero de catalizador envejecido producido en la etapa de contacto es de al menos 85 % de la fracción de peso molecular elevado de un polímero de catalizador nuevo. En otra realización, la fracción de peso molecular elevado del polímero de catalizador envejecido es de al menos 90 % de la fracción de peso molecular elevado de un polímero de catalizador nuevo.

20 De acuerdo con la presente invención, se almacena el sistema de catalizador multimodal a temperatura controlada para evitar que el catalizador experimente "envejecimiento". Se almacena el sistema de catalizador a temperatura controlada de menos de -9 °C.

30 Normalmente, la duración de tiempo de almacenamiento del sistema de catalizador multimodal puede variar dependiendo de los esquemas de producción, ubicaciones de fabricación, tiempos de transporte y otros factores. La duración de almacenamiento puede suponer una cuestión de pocos días, o varios meses. Para los fines de la presente memoria descriptiva, se considera que el catalizador está en almacenamiento desde el momento en el que se fabrica hasta el momento en el que se inyecta en el sistema de polimerización, incluyendo el tiempo de transporte, o el tiempo que pasa en el recipiente de cualquier tipo. De este modo, el período durante el cual se almacena la mezcla de catalizador es el tiempo desde el momento de la fabricación hasta la fecha en que se inyecta en el sistema de polimerización. Se almacena el sistema de catalizador multimodal durante al menos 30 días, preferentemente durante al menos 60 días e incluso más preferentemente al menos 100 días.

35 El almacenamiento a temperatura controlada del sistema de catalizador puede ser gracias a cualquier medio conocido por el experto en la técnica. Por ejemplo, se puede almacenar el sistema de catalizador en un recipiente de almacenamiento con camisa, en el que la temperatura del sistema de catalizador se supervisa y controla. En otro ejemplo, se coloca el sistema de catalizador en un recipiente de almacenamiento o cilindro y se coloca el recipiente de almacenamiento o cilindro en un entorno con temperatura controlada, tal como un almacén refrigerado, un camión refrigerado o un compartimiento para transporte refrigerado.

Procesos de Polimerización

45 Las realizaciones de la invención descritas en la presente memoria resultan apropiadas para su uso en cualquier proceso de polimerización que facilite el contacto del catalizador con el monómero o monómero/comonómero. Los procesos de polimerización incluyen un proceso en disolución, lecho fluido en fase gas, fase de suspensión y proceso de alta presión o una de sus combinaciones. Los procesos preferidos incluyen polimerización en fase de suspensión o lecho fluido en fase gas de una o más olefinas, al menos una de las cuales es etileno o propileno. De forma particular, se prefiere un proceso en fase gas (véase por ejemplo, las patentes de Estados Unidos Nos. 50 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.317.036, 5.352.749, 5.405.922, 5.436.304, 5.453.471, 5.462.999, 5.616.661 y 5.668.228). También se prefieren procesos de polimerización, en particular un proceso de lecho fluido en fase gas, que comprende un fluido de ciclo que comprende una fase gas y una fase líquida.

55 En una realización, el método de la presente invención va destinado a un proceso de polimerización en disolución, de alta presión, en suspensión o en fase gas de uno o más monómeros de olefina que tiene de 2 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 12 átomos de carbono, y más preferentemente de 2 a 8 átomos de carbono. La invención se adapta particularmente bien a la polimerización de dos o más monómeros de olefina de etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno.

Otros monómeros útiles en el método de la invención incluyen monómeros etilénicamente insaturados, diolefinas que tienen de 4 a 18 átomos de carbono, dienos conjugados y no conjugados, polienos, monómeros vinílicos y olefinas cíclicas. Los monómeros no limitantes útiles en la invención pueden incluir norborneno, norbornadieno, isobutileno, isopreno, vinilbenzociclobutano, estirenos, estireno sustituido con alquilo, etilidennorborneno, dicitropentadieno y ciclopenteno.

5 En una realización preferida del método de la invención, se produce un copolímero de etileno de forma que se polimeriza con etileno un comonómero que tiene al menos una alfa-olefina que tiene de 3 a 15 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono y del modo más preferido de 4 a 8 átomos de carbono, en un proceso en fase gas.

10 La presión del reactor en el proceso en fase gas puede variar de 690 kPa a 4138 kPa (de 100 psig a 600 psig), preferentemente dentro del intervalo de 1379 kPa a 2759 kPa (de 200 psig a 400 psig), más preferentemente dentro del intervalo de 1724 kPa a 2414 (de 250 psig a 350 psig).

15 La temperatura del reactor en un proceso de fase gas durante la etapa de contacto puede variar de 30 °C a 120 °C, preferentemente de 60 °C a 115 °C, más preferentemente dentro del intervalo de 70 °C a 110 °C, y del modo más preferido dentro del intervalo de 70 °C a 95 °C.

Otros procesos en fase gas contemplados por el método de la invención incluyen procesos de polimerización en serie o en multi-etapa. También procesos en fase gas contemplados por la invención incluyen los descritos en las patentes de Estados Unidos Nos. 5.627.242, 5.665.818 y 5.677.375, y las publicaciones Europeas EP-A-0 794 200, EP-B1-0 649 992, EP-A- 0 802 202 y EP-B-634 421.

20 En una realización, la invención va destinada a un proceso de polimerización, en particular un proceso en fase gas o en fase de suspensión, para polimerizar propileno solo o con uno o más de otros monómeros incluyendo etileno y/o otras olefinas que tienen de 4 a 12 átomos de carbono. Se pueden producir polímeros de polipropileno usando, de forma particular, catalizadores de metaloceno con puente como se describe en la patente de Estados Unidos Nos. 5.296.434 y 5.278.264. Los polímeros basados en propileno que se producen en el método de la invención incluyen polipropileno atáctico, polipropileno isotáctico y polipropileno sindiotáctico. Otros polímeros de propileno incluyen copolímeros de impacto o bloques y aleatorios de propileno.

25 Una técnica preferida de polimerización de la invención se denomina polimerización en forma de partículas, o un proceso en suspensión en el que se mantiene la temperatura por debajo de la temperatura en la cual el polímero pasa a la disolución. Dicha técnica se conoce bien en la materia, y se describe por ejemplo en la patente de Estados Unidos N°. 3.248.179. Otros procesos en suspensión incluyen los que emplean un reactor de bucle y los que utilizan una pluralidad de reactores agitados en serie, paralelo o sus combinaciones. Los ejemplos no limitantes de procesos en suspensión incluyen procesos de bucle continuo o procesos de tanque agitado. De igual forma, otros ejemplos de procesos en suspensión se describen en la patente de Estados Unidos N°. 4.613.484 y 5.986.021.

30 Los ejemplos de procesos en disolución se describen en las patentes de Estados Unidos Nos. 4.271.060, 5.001.205, 5.236.998, 5.589.555 y 5.977.251 y los documentos PCT WO 99/32525 y PCT WO 99/40130.

Sistemas catalizadores

35 El sistema de catalizador multimodal utilizado por la invención puede ser cualquier sistema de catalizador multimodal apropiado para polimerizar alfa olefinas. Los compuestos de catalizador que se pueden utilizar en el sistema de catalizador de la invención incluyen: compuestos metálicos que contienen un elemento del Grupo 15; compuestos de metaloceno; compuestos de catalizador de fenóxido; compuestos de catalizador descubiertos de forma adicional; y catalizadores de metal de transición de tipo convencional. Todas las referencias a compuestos químicos usados en la presente memoria se refieren a un nuevo sistema IUPAC para describir la ciencia de la química en general como se define en *Nomenclature of Organic Chemistry*, Oxford: Pergamon Press, 1979; *A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds, Recommendations 1993*, Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1993 y *Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendations 1990*, Oxford: Blackwell Scientific Publications (1990). Bajo el nuevo sistema IUPAC, un elemento del Grupo 15 es un elemento del grupo de nitrógeno (grupo a.k.a VA, antiguamente el grupo V de la antigua tabla periódica). El sistema de catalizador multimodal de la invención puede comprender las composiciones de catalizador descritas en las patentes de Estados Unidos Nos. 6.605.675, 6.846.886, 6.956.089, 6.274.684, 6.841.631, 6.894.128, 6.534.604 y 6.689.847 y las publicaciones PCT WO01/30861 y WO02/46243. Los sistemas catalizadores preferidos incluyen además un sistema de catalizador que comprende un catalizador de bisamida sobre soporte como se describe en la patente de Estados Unidos N°. 6.271.325.

40 En una realización, el sistema de catalizador de bisamida de la invención puede comprender uno o más compuestos de catalizador metálico que contiene un elemento del Grupo 15. Generalmente, el compuesto que contiene elemento del Grupo 15 incluye un átomo metálico del Grupo 3 a 14, preferentemente del Grupo 3 a 7, más preferentemente del Grupo 4 a 6, e incluso más preferentemente un átomo metálico del Grupo 4, ligado a un grupo saliente y también ligado a al menos dos átomos del Grupo 15, al menos uno de los cuales está ligado a un átomo del Grupo 15 o 16 a través de otro grupo.

En una realización, al menos uno de los átomos del Grupo 15 también está ligado a un átomo del Grupo 15 o 16 a través de otro grupo que puede ser un grupo de hidrocarburo C₁ a C₂₀, un grupo que contiene heteroátomo, silicio, germanio, estaño, plomo o fósforo, en el que el átomo del Grupo 15 o 16 puede no estar ligado o estar ligado a un hidrógeno, un grupo que contiene un átomo del Grupo 14, un halógeno o un grupo que contiene heteroátomo, y en el que cada uno de los dos átomos del Grupo 15 también está ligado a un grupo cíclico y puede estar opcionalmente estar ligado a hidrógeno, halógeno, un grupo heteroarilo o hidrocarbilo, o un grupo que contiene heteroátomo.

Otros compuestos de catalizador de bisamida son los complejos imido de metal del Grupo 5 y 6 descritos en el documento EP-A2-0 816 384 y la patente de Estados Unidos N°. 5.851.945. Además, los compuestos de catalizador de bisamida incluyen compuestos bis(arilamido) del Grupo 4 con puente descritos por D.H. McConville, et al., en *Organometallics* 1195, 14, 5478-5480. Además, los compuestos de catalizador de bis(amido) con puente que se describen en el documento WO 96/27439. En una realización, el sistema de catalizador multimodal comprende un compuesto de catalizador de "bisamida" combinado con un activador, secado por pulverización hasta un estado de polvo, posteriormente combinado con aceite mineral para formar una suspensión como se describe en la patente de Estados Unidos 6.605.675.

En una realización de la invención, el sistema de catalizador multimodal comprende un sistema de catalizador de bisamida y un sistema de catalizador que no es de bis-amida. Un sistema de catalizador que no es de bis-amida puede ser cualquier sistema de catalizador compatible con el sistema de catalizador de bisamida. En una realización, el sistema de catalizador que no es de bisamida comprende un sistema de metaloceno o un sistema de catalizador de metal de transición convencional. Los compuestos de catalizador de metaloceno y los sistemas catalizadores útiles en la invención pueden incluir los descritos en las patentes de Estados Unidos Nos. 5.064.802, 5.145.819, 5.149.819, 5.243.001, 5.239.022, 5.276.208, 5.296.434, 5.321.106, 5.329.031, 5.304.614, 5.677.401, 5.723.398, 5.753.578, 5.854.363, 5.856.547, 5.858.903, 5.859.158, 5.900.517, 5.939.503 y 5.962.718 y las publicaciones PCT WO 93/08221, WO 93/08199, WO 95/07140, WO 98/11144, WO 98/41530, WO 98/41529, WO 98/46650, WO 99/02540 y WO 99/14221 y las publicaciones Europeas EP-A-0 578 838, EP-A-0 638 595, EP-B-0 513 380, EP-A1-0 816 372, EP-A2-0 839 834, EP-B1-0 632 819, EP-B1-0 739 361, EP-B1-0 748 821 y EP-B1-0 757 996.

En una realización, los compuestos de catalizador de metaloceno útiles en la invención incluyen compuestos de metaloceno descritos, por ejemplo, en los documentos de publicación PCT WO 92/00333, WO 94/07928, WO 91/04257, WO 94/03506, WO96/00244, WO 97/15602 y el documento WO 99/20637 y las patentes de Estados Unidos Nos 5.057.475, 5.096.867, 5.055.438, 5.198.401, 5.227.440 y 5.264.405 y la publicación Europea EP-A-0 420 436.

En al menos una realización amplia, el catalizador de metaloceno es un compuesto representado por medio de la fórmula CPmMRnXq, en la que "Cp" se refiere bien a un anillo ciclopentadienilo, que puede estar sustituido o no sustituido, o bien a un derivado de anillo ciclopentadienilo, tal como un anillo indenilo, que también puede estar sustituido o no sustituido. En una realización específica, el metaloceno usado para preparar el polietileno unimodal incluye dos anillos ciclopentadienilo, y dicho metaloceno se denomina en la presente memoria "bisciclopentadienilmetaloceno" o un "bis-Cpmetaloceno". Preferentemente, el metaloceno usado para formar uno de los polietilenos, y preferentemente el metaloceno usado para formar (por ejemplo, preparar) el "segundo polietileno" descrito en la presente memoria (por ejemplo, uno de los dos polietilenos en una composición de mezcla de 2-polietileno) tiene dos o más ligandos Cp, del modo más preferido dos ligados Cp; y de este modo, se considera un "bis-Cpmetaloceno". En una realización más específica, el metaloceno es un bisciclopentadienilo sustituido, preferentemente uno que está sustituido con un grupo metilo y un grupo butilo, tal como difluoruro o dicloruro de bis(1,3-metilbutilciclopentadienil)circonio.

Otros ejemplos de metalocenos se identifican en 1 & 2 Metallocene-Based Polyolefins (John Sheirs & W. Kaminsky eds., John Wiley & Sons, Ltd. 2000); G.G. Hlaty en 181 *Coordination Chem. Rev.* 243-296 (1999) y en particular, los metalocenos para su uso en la síntesis de polietileno en 1 *Metallocene-Based Polyolefins* 261-377 (2000). Los compuestos de catalizador de metaloceno descritos en la presente memoria incluyen compuestos de "medio sandwich" y de "sandwich completo" que tienen uno o más ligandos Cp (ciclopentadienil y ligandos isolobales frente a ciclopentadienilo) ligados a al menos un átomo metálico del Grupo 3 al Grupo 12, y uno o más grupo(s) saliente(s) ligado(s) a al menos un átomo metálico. A continuación, estos compuestos se denominan "metalocenos" o "componentes de catalizador de metaloceno". Cada metaloceno descrito en la presente memoria está preferentemente sobre un soporte en un material de soporte en una realización particular como se describe de forma adicional a continuación, y puede estar sobre un soporte con o sin otro componente de catalizador.

Los ligandos Cp son uno o más anillos o sistema(s) de anillo, al menos una parte de los cuales incluyen sistemas de enlace- π , tal como ligandos cicloalcadienilo y análogos heterocíclicos. El(los) anillo(s) o sistema(s) de anillo normalmente comprende(n) átomos seleccionados entre el grupo que consiste en átomos de los Grupos 13 a 16, y más particularmente, los átomos que forman ligandos Cp están preferentemente seleccionados entre el grupo que consiste en carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, fósforo, germanio, boro y aluminio y sus combinaciones, en el que el carbono forma al menos 50 % de los miembros de anillo. Incluso más particularmente, los ligandos Cp(s) están preferentemente seleccionados entre el grupo que consiste en ligandos de ciclopentadienilo sustituidos y no sustituidos y ligandos isolobales frente a ciclopentadienilo, incluyendo los ejemplos no limitantes de los mismos

- ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo y otras estructuras. Los ejemplos no limitantes adicionales de dichos ligandos incluyen ciclopentadienilo, ciclopentafenantrenilo, indenilo, bencindenilo, fluorenilo, octahidrofluorenilo, ciclooctatetraenilo, ciclopentaciclododeceno, fenantrindenilo, 3,4-bezofluorenilo, 9-fenilfluorenilo, 8-H-ciclopent[a]acenaftileno, 7H-dibenzofluorenilo, indeno[1,2-9]antreno, tiofenoindenilo, tienofluorenilo, sus versiones hidrogenadas (por ejemplo, 4,5,6,7-tetrahidroindenilo o "H4Ind"), sus versiones sustituidas (como se describe con más detalle a continuación) y sus versiones heterocíclicas.
- El átomo metálico "M" del compuesto de catalizador de metaloceno, como se describe a lo largo de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, puede estar seleccionado entre el grupo que consiste en átomos del Grupo 3 a Grupo 12 y átomos del Grupo de Lantánidos en una realización; y seleccionado entre el grupo que consiste en átomos del Grupo 3 al Grupo 10 en una realización más particular, y seleccionado entre el grupo que consiste en Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir y Ni en una realización más particular; y seleccionado entre el grupo que consiste en átomos de los Grupos 4, 5 y 6 en una realización más particular, y átomos de Ti, Zr, Hf en una realización más particular, y Zr en una realización más particular. El estado de oxidación del átomo metálico "M" puede variar de 0 a +7 en una realización; y en una realización más particular es +1, +2, +3, +4 o +5; y en una realización más particular es +2, +3 o +4. Los grupos ligados al átomo metálico "M" son tales que los compuestos descritos a continuación en las fórmulas y estructuras son eléctricamente neutros, a menos que se indique lo contrario. El(los) ligando(s) Cp forma(n) al menos un enlace químico con el átomo metálico M para formar el "compuesto de catalizador de metaloceno". Los ligandos Cp son distintos de los grupos salientes ligados al compuesto de catalizador ya que no son altamente susceptibles a las reacciones de sustitución/abstracción.
- Dentro del alcance de la presente invención, en una realización, los compuestos de catalizador de metaloceno incluyen complejos de Ni²⁺ y Pd²⁺ descritos en los artículos Johnson, et al, "New Pd(II)- y Ni(II) Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and α -Olefins", J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414-6415 y Johnson, et al., "Copolymerization of Ethylene and Propylene with Functionalized Vinyl Monomers by Palladium (II) Catalysts", J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 267-268 y el documento WO 96/23010 publicado el 1 de agosto de 1996, el documento WO 99/02472, la patente de Estados Unidos Nos. 5.852.145, 5.866.663 y 5.880.241. Estos complejos pueden ser bien aductos de éter dialquílico o bien productos de reacción alquilados de los complejos de dihaluro descritos que se pueden activar hasta un estado catiónico por medio de activadores de la presente invención descritos a continuación.
- De igual forma, una o más realizaciones específicas de las composiciones descritas en la presente memoria incluyen un sistema de catalizador multimodal, que comprende HN₃, bis(2-(trimetilfenilamido)etil)amina circonio dibencilo (para un componente de alto peso molecular) y un catalizador de P-metaloceno de dicloruro de bis(n-propil Cp)circonio (para un componente de bajo peso molecular).
- De igual forma, el catalizador de metaloceno también incluye los ligandos basados en diimina de los compuestos metálicos del Grupo 8 a 10 divulgados en las publicaciones PCT de los documentos WO 96/23010 y WO 97/48735 y Gibson et al, Chem. Comm., pp. 849-850 (1998).
- También se contempla que en una realización, los catalizadores de metaloceno de la invención descritos anteriormente incluyen sus isómeros enantioméricos u ópticos estructurales (isómeros meso y racémicos, por ejemplo véase la patente de Estados Unidos N°. 5.852.143) y sus mezclas.
- Los catalizadores de metal de transición convencionales son los catalizadores Ziegler-Natta tradicionales y el catalizador de cromo de tipo Phillips conocidos en la técnica. Los ejemplos de catalizadores de metal de transición convencionales se comentan en las patentes de Estados Unidos Nos. 4.115.639, 4.077.904, 4.482.687, 4.564.605, 4.721.763, 4.879.359 y 4.960.741. Los compuestos de catalizador de metal de transición que se pueden usar en la presente invención incluyen compuestos de metal de transición de los Grupos III a VIII, preferentemente de IVB a VIB de la Tabla Periódica de los Elementos.
- Otros compuestos de catalizador de metal de transición convencionales y sistemas catalizadores apropiados para su uso en la presente invención se divulgan en las patentes de Estados Unidos Nos. 4.124.532, 4.302.565, 4.302.566 y 5.763.723 y el documento publicado EP-A2 0 416 815 A2 y el documento EP-A1 0 420 436.
- Otros catalizadores pueden incluir catalizadores catiónicos tales como AlCl₃, vanadio, catalizadores de geometría impedida, cobalto, y catalizadores de hierro, conociéndose todos en la técnica.
- En una realización de la invención, el sistema de catalizador multimodal comprende una mezcla de catalizador secado por pulverización, en el que el compuesto de catalizador secado por pulverización comprende un compuesto de catalizador de bisamida, un compuesto de catalizador de metaloceno, un activador y un disolvente residual. En una realización preferida, se combina sílice pirógena con metilalumoxano y posteriormente se seca por pulverización para formar el metilalumoxano sobre un soporte.
- En otra realización, los compuestos de catalizador y/o los activadores se combinan preferentemente con un material de soporte tal como un material de relleno de partículas y posteriormente se seca por pulverización, preferentemente para formar un polvo que fluye con libertad. El secado por pulverización puede ser por cualquier método conocido en la técnica. Véase el documento EP A 0 668 295 B1, la patente de Estados Unidos N°. 5.674.795 y la patente de

Estados Unidos N°. 5.672.669 y la Solicitud de Patente de Estados Unidos N°. Serie 09/464.114, presentada el 16 de diciembre de 1999, que particularmente describen el secado por pulverización de catalizadores sobre soporte.

5 Los métodos de secado por pulverización y las composiciones particularmente útiles en la presente invención también se describen en la patente de Estados Unidos 6.605.675. En general, es posible secar por pulverización los catalizadores colocando el compuesto de catalizador y el activador opcional en disolución (que permite la reacción del compuesto de catalizador y activador, si se desea), añadir un material de relleno tal como sílice o sílice pirógena, tal como Gasil™ o Cabosil™, y posteriormente hacer que la disolución pase a través de una boquilla a presiones elevadas.

10 En algunas mezclas de catalizador secadas por pulverización, se pueden añadir dos o más compuestos de catalizador juntos y someter a co-pulverización. Además, pueden estar presentes aditivos adicionales o disolventes, tales como 1-hexeno en la mezcla de activador/material de relleno.

En otra realización se añaden aglutinantes a la mezcla. Estos se pueden añadir como medio de mejora de la morfología de partículas, es decir, estrechando la distribución de tamaño de partículas, rebajando la porosidad de las partículas y permitiendo una cantidad reducida de alumoxano, que está actuando como "aglutinante".

15 En una realización de la invención, la mezcla de catalizador secada por pulverización comprende menos de 5 % en peso del compuesto de catalizador de bisamida y un compuesto de metaloceno combinado, y preferentemente, de 1 a 3 % en peso del compuesto de catalizador de bisamida y el compuesto de metaloceno combinado.

En otra realización, la mezcla de catalizador secado por pulverización comprende de 30 a 50 % en peso del activador, preferentemente de 35 a 40 % en peso del activador.

20 En otra realización, la mezcla de catalizador secada por pulverización comprende de 50 a 70 % en peso del material de relleno de sílice, y preferentemente de 50 a 60 % en peso de material de relleno de sílice.

En otras realizaciones, la mezcla de catalizador secada por pulverización comprende de 1 a 6 % en peso del disolvente residual, y preferentemente de 2 a 4 % en peso del disolvente residual.

25 En una realización preferida, la mezcla de catalizador secado por pulverización comprende: de 1 a 3 % en peso del compuesto de catalizador de bisamida y el compuesto de metaloceno combinado; de 30 a 50 % en peso del activador, de 50 a 70 % en peso del material de relleno de sílice y de 2 a 4 % en peso del disolvente residual.

30 En una realización, el sistema de catalizador multimodal comprende la mezcla secada por pulverización divulgada anteriormente, dispersada en un líquido para formar una mezcla de catalizador en suspensión. Posteriormente, se alimenta la mezcla de catalizador en suspensión en un reactor de polimerización. En una realización, el líquido comprende un aceite y un hidrocarburo, en los que el hidrocarburo es un alcano C₆ o superior. Preferentemente, la mezcla de catalizador en suspensión tiene de 10 a 40 % en peso de mezcla secada por pulverización en la mezcla de catalizador en suspensión, y preferentemente de 15 a 30 % en peso de mezcla secada por pulverización en la mezcla de catalizador en suspensión.

35 En otra realización, la mezcla de catalizador en suspensión comprende de 60 a 70 % en peso del aceite y menos de 20 % en peso del alcano C₆ o superior. En otras realizaciones, el alcano C₆ o superior es preferentemente hexano, y más preferentemente un disolvente isoparafínico de alta pureza, tal como los disponibles en ExxonMobil Chemical como Isopar™ Fluids, que tienen un punto de ebullición según ASTM D 86 por encima de 97 °C (Isopar™ es un nombre comercial de ExxonMobil Corporation).

40 En una realización de la invención se proporciona un método de polimerización de olefinas que comprende las etapas de: proporcionar un sistema de catalizador multimodal que comprende un sistema de catalizador de bisamida y un sistema de catalizador que no es de bisamida; almacenar el sistema de catalizador multimodal a temperatura controlada; poner en contacto el sistema de catalizador multimodal con un monómero seleccionado entre el grupo que consiste en alfa olefinas C₂ a C₄ en un proceso de polimerización; y producir un polímero multimodal. En la presente realización: el sistema de catalizador de bisamida comprende un soporte, un activador y un compuesto de catalizador de metal que contiene un elemento del Grupo 15; el sistema de catalizador que no es de bisamida comprende un compuesto de catalizador de metaloceno; la etapa de contacto se lleva a cabo a una temperatura mayor de 60 °C y una presión de 1379 kPa a 2759 kPa (de 200 psig a 400 psig); se almacena el catalizador multimodal durante al menos 30 días; la temperatura controlada es menor de -9 °C; y la productividad del catalizador envejecido es al menos 75 % de la productividad del catalizador nuevo. En otra realización, la productividad del catalizador envejecido es de al menos 85 % de la productividad del catalizador nuevo, y preferentemente al menos 90 % de la productividad del catalizador nuevo.

55 Una realización de la invención proporciona un método de polimerización de olefinas que comprende las etapas de: proporcionar un sistema de catalizador multimodal que comprende un sistema de catalizador de bisamida y un sistema de catalizador que no es de bisamida; almacenar el sistema de catalizador multimodal a temperatura controlada; poner en contacto el sistema de catalizador multimodal con un monómero seleccionado entre el grupo que consiste en alfa olefinas C₂ a C₄ en un proceso de polimerización; y producir un polímero multimodal. En esta

realización, el sistema de catalizador de bisamida comprende un soporte, un activador y un compuesto de catalizador de metal que contiene un elemento del Grupo 15; el sistema de catalizador que no es de bisamida comprende un compuesto de catalizador de metaloceno; la etapa de contacto se lleva a cabo a una temperatura mayor de 60 °C y una presión de 1379 kPa a 2759 kPa (de 200 psig a 400 psig); se almacena el catalizador multimodal durante la menos 30 días; la temperatura controlada es menor de -9 °C; y la fracción de alto peso molecular de un polímero de catalizador envejecido producida en la etapa de contacto es de al menos 85 % de la fracción de peso molecular elevado del polímero de catalizador nuevo, preferentemente la fracción de peso molecular elevado del polímero de catalizador envejecido es de al menos 90 % de la fracción de peso molecular elevado del polímero de catalizador nuevo.

En algunas realizaciones de la invención, el sistema de catalizador multimodal se calienta una vez que se ha almacenado a temperatura controlada, y posteriormente se agita antes del contacto del sistema de catalizador multimodal con el monómero. Según se usa en la presente memoria, "caliente" se refiere a elevar la temperatura del sistema de catalizador multimodal por encima de la temperatura a la cual se almacena. Se puede calentar el sistema de catalizador multimodal retirando simplemente el sistema de catalizador multimodal del entorno de almacenamiento a temperatura controlada y permitiendo que las condiciones ambientales calienten el catalizador. El catalizador también se puede calentar colocando el sistema de catalizador multimodal en un entorno caliente, o aplicando calor al recipiente de almacenamiento que alberga el sistema de catalizador multimodal.

El término "agitado", según se usa en la presente memoria, se refiere a proporcionar movimiento al sistema de catalizador multimodal con el fin de permitir que los sólidos del sistema de catalizador queden suspendidos en un diluyente del sistema de catalizador en suspensión. La agitación puede ser por medio de cualquier método apropiado para provocar que los sólidos y el diluyente se mezclen juntos y lleven a cabo la suspensión de los sólidos. En algunas realizaciones, se puede proporcionar la agitación sacudiendo, balanceando o moviendo el recipiente que alberga el sistema de catalizador multimodal.

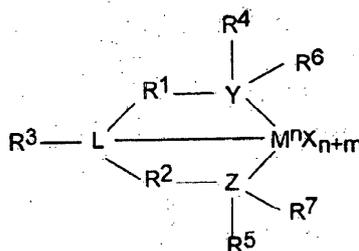
En algunas realizaciones de la presente memoria, se agita el sistema de catalizador multimodal tras el calentamiento del mismo. En esta realización, se puede retirar el recipiente que alberga el sistema de catalizador multimodal del entorno controlado durante un período de tiempo antes de producirse la agitación del catalizador. A continuación, una vez que se calienta el catalizador, se agita por medio de cualquier dispositivo de agitación, por ejemplo, un dispositivo de balanceo del recipiente de catalizador.

En algunas realizaciones, se puede agitar el sistema de catalizador multimodal durante un período de tiempo suficiente para garantizar que las partículas de catalizador sólido presentes en el sistema de catalizador multimodal queden completamente suspendidas en la suspensión. En algunas realizaciones, se puede agitar el sistema de catalizador multimodal al menos 12, 24, 36 o más horas para permitir que las partículas de catalizador depositadas de la suspensión experimenten re-suspensión.

En otras realizaciones, se puede calentar el sistema de catalizador multimodal hasta al menos 0, 10 o 20 °C antes del contacto del sistema de catalizador multimodal con el monómero. En algunas realizaciones, el sistema de catalizador multimodal se puede calentar antes de la agitación del sistema de catalizador multimodal. En otras realizaciones, se puede calentar el sistema de catalizador multimodal al tiempo que se agita el sistema de catalizador multimodal, o incluso una vez que se ha agitado el sistema de catalizador multimodal.

Polímeros Multimodales

Una o más realizaciones específicas de las composiciones descritas en la presente memoria incluyen un polietileno bimodal. En determinadas realizaciones, se puede preparar un polietileno bimodal para la composición como se describe en las patentes de Estados Unidos Nos. 6.605.675 o 6.608.149, en particular los aspectos que divulgan y muestran la preparación de polietileno bimodal. En al menos una realización particular, una composición incluye un polietileno bimodal preparado usando sistemas catalizadores descritos en la presente memoria. Por ejemplo, se puede preparar un polietileno bimodal por medio de polimerización llevada a cabo en presencia de un sistema de catalizador que incluye un material de relleno pirógeno en forma de partículas y un compuesto de catalizador representado por medio de la fórmula:



en la que M es un metal del Grupo 4, 5 o 6; cada X es de manera independiente un grupo saliente aniónico; n es el

estado de oxidación de M; m es la carga formal del ligando que comprende Y, Z y L; Y es un átomo del Grupo 15; Z es un átomo del Grupo 15; L es un átomo del Grupo 15; R¹ y R² son de manera independiente un grupo de hidrocarburo C₁ a C₂₀, o un grupo que contiene un heteroátomo en el que el heteroátomo es silicio, germanio, estaño, plomo o fósforo; opcionalmente, R¹ y R² están interconectados uno con otro, R³ está ausente, es hidrógeno, un grupo que contiene un átomo del Grupo 14, un halógeno o un grupo que contiene un heteroátomo; R⁴ y R⁵ son de forma independiente un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, un grupo alquilo cíclico, un grupo alquilo cíclico sustituido, o un sistema de anillo múltiple; y R⁶ y R⁷, de manera independiente, están ausentes, son hidrógeno, un grupo alquilo, un halógeno, un heteroátomo, un grupo hidrocarbilo o un grupo que contiene un heteroátomo.

10 Predicción de la Respuesta de Catalizador Multimodal

Una ventaja de la presente invención se basa en la capacidad para minimizar el cambio en la respuesta de polimerización del sistema de catalizador multimodal, al tiempo que otra se basa en la capacidad para predecir las propiedades del polímero producido con el catalizador envejecido. Por consiguiente, la presente invención también proporciona un método de polimerización de olefinas para producir un polímero multimodal proporcionando un sistema de catalizador multimodal que comprende un sistema de catalizador de bisamida y un sistema catalizador que no es de bisamida, y poner en contacto el sistema de catalizador multimodal con una composición de alfa olefina en un proceso de polimerización para producir un polímero multimodal, en el que se predice la propiedad de producto del polímero multimodal usando la respuesta característica de envejecimiento del sistema de catalizador multimodal.

20 La respuesta característica de envejecimiento predicha puede ser cualquier respuesta característica usada para evaluar el rendimiento de polimerización del sistema de catalizador multimodal. De particular interés, es la respuesta del sistema de catalizador multimodal en la producción de un polímero con una propiedad de producto particular o la respuesta del sistema de catalizador multimodal a un parámetro de polimerización particular. Según se usa en la presente memoria, "respuesta" se refiere al rendimiento cuantificable de un sistema de catalizador en un conjunto concreto de condiciones de polimerización, o un modelo de predicción de rendimiento como función de un parámetro de polimerización o condiciones de polimerización.

La propiedad del producto puede ser cualquiera propiedad de producto, y es preferentemente una propiedad de producto o propiedad de polimerización ejercida por la composición de catalizador. La propiedad de producto puede ser un contenido de catalizador residual, ceniza de catalizador, un índice en masa fundida de polímero multimodal, densidad, relación de flujo en masa fundida, distribución de peso molecular, un porcentaje de componente de peso molecular elevado, o un porcentaje de componente de peso molecular bajo, o cualquier otra propiedad de polímero medible. El parámetro de polimerización puede ser la productividad de catalizador, concentración de hidrógeno, concentración de monómero, concentración de comonómero, concentración de activador, temperatura de polimerización o cualquier otro parámetro de proceso.

35 De este modo, según se usa en la presente memoria, la respuesta característica de envejecimiento predicha se refiere al rendimiento cuantificable del sistema de catalizador multimodal envejecido (después del almacenamiento) en un conjunto concreto de condiciones de polimerización, o un modelo de predicción del rendimiento como función de un parámetro de polimerización o condiciones de polimerización. Por ejemplo, la respuesta característica de envejecimiento predicha puede ser una respuesta de catalizador como función del tiempo de almacenamiento, temperatura, o una de sus combinaciones, o un cambio en la respuesta de catalizador como función del tiempo de almacenamiento, temperatura o una de sus combinaciones. La respuesta del catalizador puede ser la respuesta de productividad del catalizador, respuesta de distribución de peso molecular del catalizador, respuesta de índice en masa fundida del catalizador, respuesta de densidad del catalizador, respuesta de hidrógeno, respuesta de comonómero o cualquier otra respuesta de propiedad polimérica del catalizador.

45 Con el fin de cuantificar el efecto del envejecimiento del catalizador sobre el sistema de catalizador, se pueden llevar a cabo los ensayos sobre cada componente para determinar la respuesta de polimerización de ese componente de catalizador con el tiempo. Estos ensayos pueden durar mucho tiempo debido a los cambios lentos con el tiempo de la respuesta de catalizador. De este modo, en una realización de la invención, la respuesta característica de envejecimiento predicha se determina usando un método de envejecimiento acelerado. Según se usa en la presente memoria, un "método de envejecimiento acelerado" se refiere a un método en el que los ensayos para cuantificar la respuesta de polimerización se aceleran por medio del almacenamiento del catalizador de ensayo a una temperatura elevada antes de evaluar el catalizador de ensayo. De este modo, el método de envejecimiento acelerado comprende las etapas de producción del catalizador de ensayo que, preferentemente, comprenden un sistema de componente de catalizador individual, almacenar el catalizador de ensayo a una temperatura elevada, polimerizar el catalizador de ensayo y evaluar la respuesta de polimerización del catalizador de ensayo. La respuesta de polimerización del catalizador de ensayo se puede comparar con un catalizador de control, que es una parte del catalizador de ensayo que se evalúa poco después de ser producido.

Se usa el método acelerado para evaluar los sistemas catalizadores de bisamida y que no es de bisamida por separado, y el propio sistema de catalizador multimodal. El método de envejecimiento acelerado incluye las etapas de: proporcionar un lote de catalizador de ensayo nuevo; producir una muestra de polímero de catalizador nuevo;

almacenar el catalizador de ensayo a una temperatura elevada para producir el catalizador envejecido; producir una muestra de polímero de catalizador envejecido; medir la productividad de cada muestra de catalizador durante la polimerización y evaluar las propiedades del polímero de cada muestra polimérica. Preferentemente, la temperatura elevada está por encima de la temperatura ambiente más alta esperada en la que se puede almacenar el catalizador comercial, y por debajo de la temperatura de desactivación del catalizador. En una realización, la temperatura elevada es de 40 a 120 °C; alternativamente, la temperatura elevada es de 50 a 80 °C; alternativamente, la temperatura elevada es de 50 a 70 °C; alternativamente, la temperatura elevada es de 50 a 65 °C; y, alternativamente, la temperatura elevada es de 55 a 65 °C. En una clase de realizaciones, la temperatura elevada es de 60 °C. En una realización, se produce un primer catalizador de ensayo que comprende el componente de catalizador de bisamida, se almacena y se somete a ensayo, y se produce un segundo catalizador de ensayo que comprende el componente de catalizador que no es de bisamida, se almacena y se somete a ensayo por separado.

En una realización de la invención, el método de envejecimiento acelerado usa una unidad de Ensayo de Polimerización de Alto Rendimiento (HTPT) que comprende un Reactor de Polimerización en Paralelo (PPR), una estación de GPC rápida a alta temperatura, un Sistema de Medición Modular de Matriz Sensorial y una Estación de Análisis FT-IR Automatizada. Una unidad de HTPT preferida se encuentra disponible en Symyx Discovery Tools, Inc. También se divulgan diversos métodos de ensayo y PPR en la publicación de Estados Unidos 2003161763 y en las publicaciones PCT WO1999064160, WO2001098371 y WO2000009255.

En una realización, el método además proporciona: determinar en primer lugar la respuesta característica de envejecimiento del sistema de catalizador de bisamida; determinar una segunda respuesta característica de envejecimiento del sistema de catalizador que no es de bisamida; y combinar la primera respuesta característica de envejecimiento y la segunda respuesta característica de envejecimiento para producir la respuesta característica de envejecimiento predicha del sistema de catalizador multimodal en una condición de polimerización concreta. La primera y segunda respuesta características de envejecimiento pueden ser cualesquiera respuestas características usadas para evaluar el rendimiento de polimerización del catalizador, y es preferentemente la misma respuesta característica que la respuesta característica de envejecimiento predicha.

En una realización, la primera respuesta característica de envejecimiento es una respuesta de productividad del catalizador del sistema de catalizador de bisamida en función del tiempo, al tiempo que la segunda respuesta característica de envejecimiento es una respuesta de productividad característica del sistema de catalizador que no es de bisamida en función del tiempo. Según se usa en la presente memoria, la respuesta de productividad del catalizador se refiere a la productividad del catalizador de un sistema de catalizador en un conjunto concreto de condiciones de polimerización, o un modelo de productividad del catalizador como función de las condiciones de polimerización.

En otra realización, la primera respuesta característica de envejecimiento es una primera respuesta de distribución de peso molecular del sistema de catalizador de bisamida tras un tiempo de almacenamiento, mientras que la segunda respuesta característica de envejecimiento es una segunda respuesta de distribución de peso molecular del sistema de catalizador que no es de bisamida en función del tiempo. En otra realización, la primera respuesta característica de envejecimiento es una primera respuesta de índice en masa fundida del sistema de catalizador de bisamida en función del tiempo, mientras que la segunda respuesta característica de envejecimiento es una segunda respuesta de índice en masa fundida del sistema de catalizador que no es de bisamida en función del tiempo.

En una realización de la invención, se determinan una primera respuesta característica de envejecimiento y una segunda respuesta característica de envejecimiento usando un método de envejecimiento acelerado para reducir la cantidad de tiempo de caracterización que tarda la respuesta. En una realización adicional, el método de envejecimiento acelerado usa una unidad de polimerización de alto rendimiento para caracterizar la respuesta característica de envejecimiento.

Con el fin de cuantificar las "respuestas" de las características de envejecimiento, es preferible desarrollar modelos que se puedan usar para predecir un producto o propiedad de polimerización. Un experto en la técnica puede llevar a cabo experimentos para cuantificar las respuestas del catalizador multimodal y/o los sistemas catalizadores individual que comprenden el sistema de catalizador multimodal. Los modelos pueden ser modelos matemáticos polinómicos, que pueden incluir diversos órdenes de respuesta. En una realización de la invención, se desarrollan un primer modelo de la primera respuesta característica de envejecimiento y un segundo modelo de la segunda respuesta característica de envejecimiento, asumiendo una disminución de primer orden o una disminución de segundo orden. En otra realización, la respuesta característica de envejecimiento predicha del sistema de catalizador multimodal se desarrolla en base a las suposiciones de una disminución de primer orden o una disminución de segundo orden.

Normalmente, los sistemas catalizadores se ubican y/o transportan en recipientes portátiles para el almacenamiento o transporte entre las instalaciones de producción de catalizador y las instalaciones de producción de polímero. Los recipientes portátiles se pueden mover de forma simple a nivel local dentro de un punto de la planta, o se puede transportar por camión, avión o barco hasta otras ubicaciones de planta alrededor del mundo. Los recipientes portátiles pueden ser cilindros, tambores, recipientes aprobados por DOT o cualquier otro recipiente portátil apropiado. Con el fin de controlar el envejecimiento del catalizador multimodal, se puede mantener el recipiente

- portátil a temperaturas controladas como se ha descrito anteriormente en la presente memoria. En una realización, el recipiente portátil se mantiene a temperatura controlada colocando el recipiente portátil en un entorno con temperatura controlada, tal como un camión o un contenedor de barco refrigerado. Alternativamente, el recipiente portátil se puede dotar de cualquier otro método apropiado para mantener el interior del mismo a una temperatura controlada. De este modo, la presente invención también proporciona un método para controlar el envejecimiento de cualquier sistema de catalizador multimodal descrito en la presente memoria que comprende las etapas de: proporcionar un sistema de catalizador multimodal que comprende un sistema de catalizador de bisamida y un sistema de catalizador que no es de bisamida; y transportar el sistema de catalizador multimodal en un recipiente portátil, en el que se mantiene el recipiente portátil a una temperatura controlada menor de -9°C .
- Una clase de realizaciones también puede proporcionar un recipiente que comprende un sistema de catalizador multimodal o el sistema de catalizador, en el que el sistema de catalizador multimodal o el sistema de catalizador se mantiene a una temperatura controlada. En al menos una realización, el recipiente puede agitarse al tiempo que se encuentra en el recipiente o contenedor.

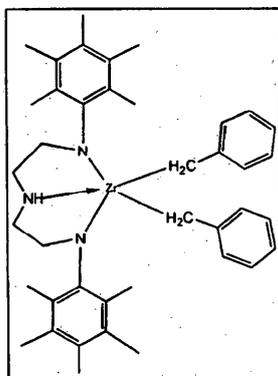
Ejemplos

- En los ensayos de polimerización descritos en los ejemplos a continuación, se inyecta el catalizador de ensayo en un reactor de ensayo de fase gas mantenido a 65°C , 1,58 MPa (225 psig) de presión manométrica total del sistema, 1,4 MPa (200 psig) de presión de etileno, relación de C6/C2 de 0,007 (continua), y relación de H2/C2 de 0,004 (continua). El tiempo de polimerización fue de una hora. Se comprobó que la desviación estándar en los ensayos usando conjuntos de datos por duplicado estaba por debajo de 10 % y para los conjuntos de datos por triplicado, la desviación estándar varió de 1,8 % a 8,2 %. Se determinaron las respuestas de los sistemas catalizadores en los Ejemplos 1 a 5 en un reactor por lotes en fase gas. Los valores de índice de flujo presentados en los experimentos siguientes son valores de índice de flujo I_{21} medidos de acuerdo con ASTM D-1238 a 3,02 MPa (432 psi) y 190°C .

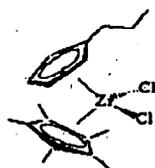
- En los experimentos siguientes, se caracterizó la distribución de peso molecular (MWD) usando Cromatografía de Exclusión por Tamaño (SEC). Se determinó el peso molecular, incluyendo el peso molecular medio expresado en peso (M_w) y el peso molecular medio expresado en número (M_n), usando un Cromatógrafo de Exclusión por Tamaño de Temperatura Elevada (SEC). Se prepararon las muestras como se muestra a continuación: se disuelven 7,5 mg de la muestra en 10 ml de 1,2,4-triclorobenceno a 160°C . Usando una jeringa, se coloca la muestra en un vial de dispositivo automático de toma de muestras. Las condiciones del instrumento fueron: se inyectan 300 μl de muestra en 3 columnas de lecho mixto Shodes, una columna de bajo peso molecular y una columna de seguridad. La temperatura de la columna fue de 140°C . El instrumento fue un Polymer Laboratories HT-GPC 220. Se adquirieron los datos de partida a través de un programa de adquisición TriSEC y se procesaron los datos a través de un programa doméstico.

Ejemplo 1

- Para mostrar el efecto del envejecimiento de un sistema de catalizador multimodal sobre la productividad del catalizador, se sometió a ensayo un catalizador bimodal usando una mezcla de catalizador de bisamida/catalizador que no es de bisamida en forma de polvo (relación molar de 3,5) que se secó por pulverización. La parte de bisamida fue $[(2,3,4,5,6 \text{ Me}_5\text{C}_6)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBz}_2$ en la que Bz es un grupo bencilo como se muestra a continuación:



La parte que no es bisamida fue un catalizador de metalloceno, pentametilciclopentadienil (n-propilciclopentadienil)ZrCl₂ como se muestra a continuación:



5 El activador fue metilalumoxano. La composición de catalizador secado por pulverización fue: Zr (0,045 mmol/g de catalizador), Al (5,7 mmol/g de catalizador), tolueno residual (3,7 % en peso) y material de relleno CaboSil TS610 (equilibrio de catalizador). Se almacenó el catalizador en forma de polvo seco en bombas Hoke mantenidas a 40, 60 y 75 °C. La Tabla 1 y la Figura 1 de la presente memoria presentan los resultados. Como se aprecia en las figuras, la temperatura acelera el envejecimiento de forma considerable. A 75 °C, la productividad disminuye en 70 % en un día, 7 % a 60 °C y no experimenta disminución alguna a 40 °C. En una semana, la disminución en la productividad: 10 77 %, 39 % y 11 %, respectivamente a 75, 60 y 40 °C.

Tabla 1

| Días de tiempo de envejecimiento | Productividad g/g Almacenamiento a 75 °C | Productividad g/g Almacenamiento a 60 °C | Productividad g/g Almacenamiento a 40 °C | % de disminución en la productividad a 75 °C | % de disminución en la productividad a 60 °C | % de disminución en la productividad a 40 °C |
|----------------------------------|--|--|--|--|--|--|
| 0 | 5400 | 5400 | 5400 | | | |
| 1 | 1554 | 5030 | 5400 | -71 | -7 | 0 |
| 2 | 1280 | 4925 | 5080 | -76 | -9 | -6 |
| 3 | | 4264 | | | -21 | |
| 4 | | 4216 | | | -22 | |
| 5 | 1231 | | | -77 | | |
| 7 | | 3293 | 4830 | | -39 | -11 |
| 9 | | | 4750 | | | -12 |
| 15 | | 2920 | 4750 | | -46 | -12 |
| 23 | | | 4480 | | -51 | -17 |
| 30 | | | 3840 | | | -29 |
| 51 | | | 3830 | | | -29 |

Ejemplo 2

15 Se estudió la productividad del mismo catalizador bimodal descrito anteriormente cuando se almacenó en condiciones de temperatura controlada y en condiciones de temperatura más caliente. Se sometieron a ensayo un sistema de polvo seco y un sistema de catalizador en suspensión formado por 22 % en peso de sólidos, 10 % en peso de hexano y 68 % en peso de aceite mineral (Hydrobrite 380). Se llevaron a cabo estudios de envejecimiento acelerado a 60 °C. La Tabla 2 y la Figura 2 presentan los resultados. Se puede apreciar que la suspensión envejece 20 más que los sólidos. La suspensión pierde 28 % de productividad después de un día y aproximadamente 50 % en una semana a esta temperatura. En comparación, los sólidos pierden 10 % en un día y 40 % en una semana.

Posteriormente, se almacena una suspensión representativa en el interior de un congelador a -10 °C y se midió el envejecimiento durante un período de aproximadamente 7 meses. De hecho, el envejecimiento fue retardado y hubo una pequeña cantidad de pérdida de productividad en los primeros tres meses y aproximadamente 10 % de pérdida en los tres meses siguientes. También se comparó la suspensión almacenada a -10 °C con los sólidos y la 25 suspensión almacenada a 60 °C en la Figura 2. En 3 meses de almacenamiento en frío a -10 °C, generalmente el sistema de catalizador de la suspensión mantiene su productividad, mientras que a 60 °C perdió casi 75 % de su actividad.

Tabla 2

| Envejecimiento de Catalizador Bimodal - Polvo y Suspensión - carga de 50 micromolar Zr/g | | | | | | | | | |
|--|-------------------|-------------|---------------------|-------------------|-------------|---------------------|-------------------|-------------|--|
| Polvo @ 60 °C | | | Suspensión @ 60 °C | | | Suspensión @ -10 °C | | | |
| Nº. Días almacenado | Productividad g/g | % de cambio | Nº. Días almacenado | Productividad g/g | % de cambio | Nº. Días almacenado | Productividad g/g | % de cambio | |
| 0 | 5600 | | 0 | 5336 | | 0 | 5336 | | |
| 1 | 5031 | -10,2 | 1 | 3830 | -28,2 | 92 | 5255 | -1,5 | |
| 2 | 4925 | -12,1 | 2 | 3020 | -43,4 | 113 | 4905 | -8,1 | |
| 3 | 4264 | -23,9 | 3 | 3019 | -43,4 | 146 | 4896 | -8,2 | |
| 4 | 4216 | -24,7 | 6 | 2621 | -50,9 | 167 | 4825 | -9,6 | |
| 7 | 3293 | -41,2 | 8 | 2546 | -52,3 | 211 | 5230 | -2,0 | |
| 15 | 2921 | -47,8 | 14 | 2053 | -61,5 | | | | |
| 24 | 2664 | -52,4 | 17 | 2144 | -59,8 | Media | 5075 | | |
| | | | 21 | 1923 | -64,0 | Desv. Est. | 223 | 4,4 | |
| | | | 24 | 1922 | -64,0 | | | | |
| | | | 27 | 1710 | -68,0 | | | | |
| | | | 31 | 1754 | -67,1 | | | | |
| | | | 35 | 1736 | -67,5 | | | | |
| | | | 41 | 1682 | -68,5 | | | | |
| | | | 48 | 1388 | -74,0 | | | | |
| | | | 69 | 1383 | -14,1 | | | | |
| | | | 106 | 1286 | -75,9 | | | | |

Ejemplo 3

5 Se estudió el efecto del envejecimiento de catalizador sobre el peso molecular en una condición acelerada de 60 °C usando el mismo catalizador bimodal descrito en el Ejemplo 1. Se generó el producto polimérico usando el mismo lote de catalizador bimodal que nuevo, y envejecido durante periodos de días a 60 °C. Los resultados obtenidos se proporcionan en la Tabla 3 y en la Figura 3. El envejecimiento aumentó de forma progresiva el tamaño del pico de bajo peso molecular y disminuyó el tamaño del pico HMW. También debe apreciarse que FI aumentó por medio del envejecimiento.

10

Tabla 3

| Envejecimiento de Suspensión de Catalizador Bimodal a 60 °C | | | | | | |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Distribución de Peso Molecular | | | | | | |
| Días | 0 | 1 | 2 | 3 | 6 | 8 |
| Mn. Exp. | 10.970 | 6.056 | 7.806 | 6.148 | 6.939 | 5.060 |
| Mw. Exp. | 366.772 | 279.026 | 318.694 | 279.142 | 232.457 | 196.863 |
| Mw/Mn Exp. | 33,43 | 46,07 | 40,83 | 45,41 | 33,50 | 38,91 |
| Mn. Calc. | 11.489 | 5.432 | 6.947 | 5.432 | 5.949 | 4.438 |
| Mw Calc. | 365.259 | 277.641 | 314.455 | 278.835 | 229.596 | 195.027 |
| Mw/Mn Calc. | 31,79 | 51,11 | 45,27 | 51,33 | 38,60 | 43,94 |
| Mn LMW | 3.751 | 2.380 | 2.898 | 2.770 | 3.121 | 2.649 |
| Mw LMW | 13.860 | 12.012 | 12.814 | 13.536 | 12.824 | 12.537 |
| Mw/Mn LMW | 3,70 | 5,05 | 4,42 | 4,89 | 4,11 | 4,73 |
| % en peso de LMW | 30,53 | 42,54 | 40,18 | 49,80 | 50,04 | 58,35 |
| Mn HMW | 123.107 | 108.327 | 112.578 | 116.726 | 64.245 | 82.538 |
| Mw HMW | 519.691 | 474.334 | 517.073 | 542.042 | 446.678 | 450.640 |
| Mw/Mn HMW | 4,22 | 4,38 | 4,59 | 4,64 | 6,95 | 5,46 |
| % en peso de HMW | 69,47 | 57,46 | 59,82 | 50,20 | 49,96 | 41,65 |
| Suma Error² | 4,644E-6 | 5,528E-6 | 2,360E-6 | 3,636E-6 | 5,606E-6 | 9,083E-6 |
| | | | | | | |
| FI | 3,47 | 4,76 | 4,25 | 5,82 | 13,23 | 24,86 |

En las Tablas 3 y 4:

- Mn EXP. es el peso molecular medio expresado en número experimental;
- 5 Mw EXP. es el peso molecular medio expresado en peso experimental;
- Mw/Mn EXP es el peso molecular medio expresado en peso experimental dividido entre el peso molecular medio expresado en número experimental;
- Mn Calc. es el peso molecular medio expresado en número calculado;
- Mw Calc. es el peso molecular medio expresado en peso calculado;
- 10 Mw/Mn Calc. es el peso molecular medio expresado en peso calculado dividido entre el peso molecular medio expresado en número calculado;
- Mn LMW es el peso molecular medio expresado en número del componente de bajo peso molecular medido;
- Mw LMW es el peso molecular medio expresado en peso del componente de bajo peso molecular medido;
- 15 Mw/Mn LMW es el peso molecular medio expresado en peso del componente de bajo peso molecular medido dividido entre el peso molecular medio expresado en número medido;
- % en peso de LMW es el porcentaje en peso del componente de bajo peso molecular en la muestra polimérica;
- Mn HMW es el peso molecular medio expresado en número del componente de alto peso molecular medido;

Mw HMW es el peso molecular medio expresado en peso del componente de alto peso molecular medido;

Mw/Mn HMW es el peso molecular medio expresado en peso medido para el componente de alto peso molecular dividido entre el peso molecular medio expresado en número;

% en peso de HMW es el porcentaje en peso del componente de peso molecular elevado en la muestra polimérica;

5 Suma Error² es la suma del error cuadrático; y

FI es el índice flujo I₂₁.

Ejemplo 4

10 Se constató el aspecto positivo del control de envejecimiento y el efecto sobre la distribución de peso molecular por medio de SEC sobre el polímero obtenido usando el mismo catalizador usado en el Ejemplo 3 y se almacenó a -10 °C. La distribución de peso molecular encontrada en el polímero producido durante un período de 30 semanas se muestra en la Tabla 4 y en la Figura 4. La variación de HMW, FI y HMW se encuentran dentro de la variabilidad esperada en las mediciones. En la Figura 4, se puede observar que los picos se solapan unos con otros durante 30 semanas de almacenamiento en frío. De este modo, el almacenamiento a -10 °C no altera la modalidad y, con ello, las propiedades del producto polimérico.

15 Tabla 4

| Envejecimiento de la Suspensión de Catalizador Bimodal a -10 °C | | | | | | | |
|---|-------------------|--------|------|---------|------------------|--------|------------------|
| Nº. Semanas @ -10 °C | Productividad g/g | Cambio | FI | Mw HMW | % en peso de HMW | Mw LMW | % en peso de LMW |
| 0 | 5336 | | | | | | |
| 13 | 5255 | -1,5 | 5,33 | 454.521 | 71,0 | 12.823 | 29,0 |
| 16 | 4905 | -8,1 | | 484.321 | 67,4 | 11.314 | 32,6 |
| 21 | 4896 | -8,2 | | 471.091 | 69,1 | 8.977 | 30,9 |
| 24 | 4825 | -9,6 | 5,41 | 491.360 | 67,1 | 11.247 | 32,9 |
| 30 | 5230 | -2,0 | 4,41 | 645.006 | 68,4 | 15.204 | 31,58 |

Ejemplo 5

20 Se llevó a cabo el envejecimiento de un sistema de catalizador multimodal descrito en los ejemplos anteriores a 40, 60 y 75 °C. Para explorar el modo en el que los modelos cinéticos tradicionales de sitio único explican el comportamiento de envejecimiento a estas temperaturas, se sometieron a ensayo disminuciones de primer y segundo orden. Se obtuvieron las constantes cinéticas por medio de diagramas lineales. Se tomaron los datos para los gráficos de energía de activación a partir de las constantes cinéticas y se tabularon para el diagrama de Arrhenius. Usando la energía de activación, se calcularon las constantes cinéticas y la productividad en diversos momentos del almacenamiento a partir de las respectivas expresiones cinéticas. Se compararon los datos
25 experimentales a 40, 60 y 75 °C con diversas predicciones del modelo. Se comprobó que: los modelos no predecían bien a 75 °C; el primer y segundo orden son útiles únicamente para un tiempo corto en semanas a 60 °C; tanto el primer como el segundo orden realizaron un trabajo razonable a 40 °C durante el período de ensayo de 50 días. De los dos modelos, la disminución de primer orden es más simple y se puede usar para una primera aproximación de envejecimiento a 40 °C. El modelo del primer orden es como se muestra:

30
$$P/P_0 = \text{Exp}(-k \cdot t)$$

en la que P y P₀ son productividad en los momentos t y 0, respectivamente; k es la constante de velocidad a la temperatura T, y t es el tiempo de almacenamiento en días

$$\text{LN}(k) = (-13859/T + 38,988)$$

en la que T = temperatura de almacenamiento en °K

35
$$\begin{aligned} \text{\% de disminución de productividad} &= (P/P_0 - 1) \cdot 100 \\ &= \{[\text{exp}(-k \cdot t)] - 1\} \cdot 100 \end{aligned}$$

Se encontró que la expresión simple para el envejecimiento del catalizador bimodal sometido a ensayo a 40 °C era:

$$\% \text{ de productividad} = -0,4566 * \text{ tiempo de almacenamiento en días.}$$

La Tabla 5 muestra una comparación de los resultados experimentales y modelo de primer orden.

Tabla 5

| Modelo de Disminución de Primer Orden | | |
|---------------------------------------|---|---|
| Tiempo de Envejecimiento en Días | % de Disminución en la Productividad Medida | % de Disminución en la Productividad del Modelo de Primer Orden |
| 1 | 0 | -,05 |
| 2 | -6 | -1 |
| 7 | -11 | -3,5 |
| 9 | -12 | -4,4 |
| 15 | -12 | -7,3 |
| 23 | -17 | -10,9 |
| 30 | -29 | -14 |
| 51 | -29 | -22,7 |

5

Ejemplo 6

Se llevaron a cabo ensayos sobre sistemas catalizadores de bisamida y catalizador que no era de bisamida, por separado, con el fin de evaluar la estabilidad térmica de los dos sistemas catalizadores que comprendían el sistema de catalizador bimodal seleccionado. Se calentaron suspensiones oleosas de estos dos catalizadores (secados por pulverización) a 60 °C durante varios días, seguido de un copolímero de hexeno operando en una unidad HTPT.

Se llevaron a cabo polimerizaciones usando un reactor de autoclave de 5 mililitros revestido de vidrio equipado con un agitador magnético mecánico. Se secó el reactor y se desgasificó minuciosamente a 115 °C. Se añadieron el diluyente, comonomero y el agente de neutralización a temperatura ambiente y presión atmosférica. Posteriormente se dejó que el reactor alcanzara la presión de proceso y se introdujo etileno al tiempo que se agitaba a 800 rpm. Se añadió el sistema de catalizador por medio de una jeringa, estando el reactor en las condiciones de proceso. Se continuó la polimerización al tiempo que se mantenía el recipiente de reacción en 2 °C de la temperatura de proceso objetivo y 0,014 MPa de presión manométrica (2 psig) de la presión de proceso objetivo (por medio de adición automática de etileno según demanda) hasta observar una captación fija de etileno (que corresponde a aproximadamente 0,15 g de polímero) o hasta que hubo transcurrido el tiempo de reacción máximo. Se detuvo la reacción y se recuperó el polímero por medio de centrifugación a vacío de la mezcla de reacción. Se calculó la actividad de polimerización en bruto dividiendo el rendimiento del polímero entre el peso total de la carga de catalizador por el tiempo en horas y por la presión monomérica absoluta en atmósferas. Se calculó la productividad de polimerización dividiendo el rendimiento del polímero en gramos de carga de catalizador entre el tiempo en horas.

La unidad de HTPT es útil para someter a ensayo el catalizador individual, no obstante, la operación del catalizador multimodal en el PPR del HTPT permitió la obtención del producto monomodal con un Mw relativamente elevado para las formulaciones de catalizador en las que la relación de componente de bisamida/componente que no es de bisamida fue > 1,0. Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se piensa que eso es debido, al menos en parte, a los perfiles cinéticos drásticamente diferentes de los sistemas catalizadores seleccionados de bisamida y catalizador que no es de bisamida. Como se puede apreciar en la Tabla 6, la disminución de productividad del sistema de catalizador de bisamida fue casi de 47 %, mientras que la disminución de la productividad del catalizador del sistema de catalizador que no es de bisamida fue únicamente de 20 %. De este modo, el ensayo de HTPT es capaz de predecir el efecto del envejecimiento del catalizador sobre los componentes de catalizador multimodal de forma individual.

30

Tabla 6

| Respuesta de Productividad de los Catalizadores para Componentes de Catalizador Bimodal | | |
|--|--|------------------------------------|
| Días @ 60 °C | Productividad del Catalizador | |
| | g/g | |
| | Sistema de Catalizador que no es de Bisamida | Sistema de Catalizador de Bisamida |
| 0 | 2.400 | 16.500 |
| 1 | 2.350 | 12.000 |
| 2 | 2.125 | 11.500 |
| 3 | 1.925 | 8.750 |

5 A menos que se especifique lo contrario, las frases "consiste esencialmente en" y "consistir esencialmente en" no excluyen la presencia de otras etapas, elementos o materiales, se mencionen o no de forma específica en la presente memoria, con tal de que dichas etapas, elementos o materiales no afecten a las características básicas y nuevas de la invención, de manera adicional, no excluyen las impurezas que normalmente van asociadas a los elementos y materiales usados.

10 Por motivos de brevedad, únicamente se divulgan determinados intervalos de forma explícita en la presente memoria. No obstante, los intervalos a partir cualquier límite inferior se pueden combinar con cualquier límite superior para citar un intervalo no citado de forma explícita, así como también, los intervalos a partir de cualquier límite inferior pueden combinarse con otro límite inferior para citar un intervalo no citado de forma explícita, del mismo modo, los intervalos a partir de cualquier límite superior se pueden combinar con cualquier otro límite superior para citar un intervalo no citado de forma explícita. Adicionalmente, dentro de un intervalo incluye cada punto o valor individual entre sus puntos finales aunque no se citen de forma explícita. De este modo, cada punto o valor individual puede servir como su propio límite inferior o superior combinado con cualquier otro punto o valor individual o cualquier otro límite inferior o superior, para citar un intervalo no citado de forma explícita.

15

REIVINDICACIONES

- 1.-Un método de polimerización de olefinas que comprende:
- (a) proporcionar un sistema de catalizador multimodal que comprende un sistema de catalizador de bisamida y un sistema de catalizador que no es de bisamida;
- 5 (b) almacenar el sistema de catalizador multimodal durante al menos 30 días a una temperatura controlada de menos de -9 °C;
- (c) poner en contacto el sistema de catalizador multimodal con un monómero seleccionado entre el grupo que consiste en alfa olefinas C₂ a C₄ en un proceso de polimerización; y
- (d) producir un polímero multimodal,
- 10 en el que se considera que el catalizador está el almacenamiento desde el momento en que se fabrica hasta el momento en el que se inyecta en un sistema de polimerización.
- 2.- El método de la reivindicación 1, en el que el sistema de catalizador de bisamida comprende un compuesto de catalizador de metal de transición que contiene un elemento del Grupo 15.
- 3.- El método de la reivindicación 2, en el que el sistema de catalizador de bisamida comprende un compuesto de catalizador de metal que comprende un átomo metálico del grupo 3 a 14 ligado a al menos un grupo saliente aniónico y también ligado a al menos dos átomos del grupo 15, al menos uno de los cuales también está ligado a un átomo del grupo 15 o 16 a través de otro grupo que puede ser un grupo de hidrocarburo C₁ a C₂₀, un grupo que contiene heteroátomo, silicio, germanio, estaño, plomo, fósforo, o un halógeno, en el que el átomo del grupo 15 o 16 puede no estar ligado o estar ligado a hidrógeno, un grupo que contiene un átomo del grupo 14, un halógeno, o un grupo que contiene heteroátomo, y en el que cada uno de los dos átomos del grupo 15 también está ligado a un grupo cíclico y puede opcionalmente estar ligado a hidrógeno, un halógeno, un heteroátomo o un grupo hidrocarbilo, o un grupo que contiene heteroátomo.
- 15 20
- 4.- El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sistema de catalizador que no es de bisamida comprende un sistema de catalizador de metalloceno o un sistema de catalizador de metal de transición convencional.
- 25
- 5.- El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sistema de catalizador multimodal comprende una mezcla de catalizador secado por pulverización, en el que la mezcla de catalizador secado por pulverización comprende un compuesto de catalizador de bisamida, un compuesto de catalizador de metalloceno, un activador y un disolvente residual.
- 30
- 6.- El método de la reivindicación 5, en el que la mezcla de catalizador secado por pulverización comprende de 1 a 3 % en peso del compuesto de catalizador de bisamida y el compuesto de metalloceno combinado.
- 7.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 6, en el que la mezcla de catalizador secado por pulverización comprende de 30 a 50 % en peso del activador.
- 8.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en el que la mezcla de catalizador secado por pulverización comprende de 50 a 70 % en peso de material de relleno de sílice y de 2 a 4 % en peso de disolvente residual.
- 35
- 9.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en el que la mezcla de catalizador secado por pulverización se dispersa en un líquido para formar una mezcla de catalizador en suspensión, y en el que el líquido comprende un aceite y hexano o un disolvente isoparafínico de alta pureza que tienen un punto de ebullición ASTM D 86 por encima de 97 °C.
- 40
- 10.- El método de la reivindicación 9, en el que la mezcla de catalizador en suspensión comprende de 15 a 30 % en peso de mezcla de catalizador secado por pulverización.
- 11.- El método de la reivindicación 9 o 10, en el que la mezcla de catalizador en suspensión comprende de 60 a 70 % en peso del aceite y menos de 20 % en peso de hexano o un disolvente isoparafínico de alta pureza que tiene un punto de ebullición ASTM D-86 por encima de 97 °C.
- 45
- 12.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador multimodal se almacena durante al menos 60 o 100 días.

FIGURA 1

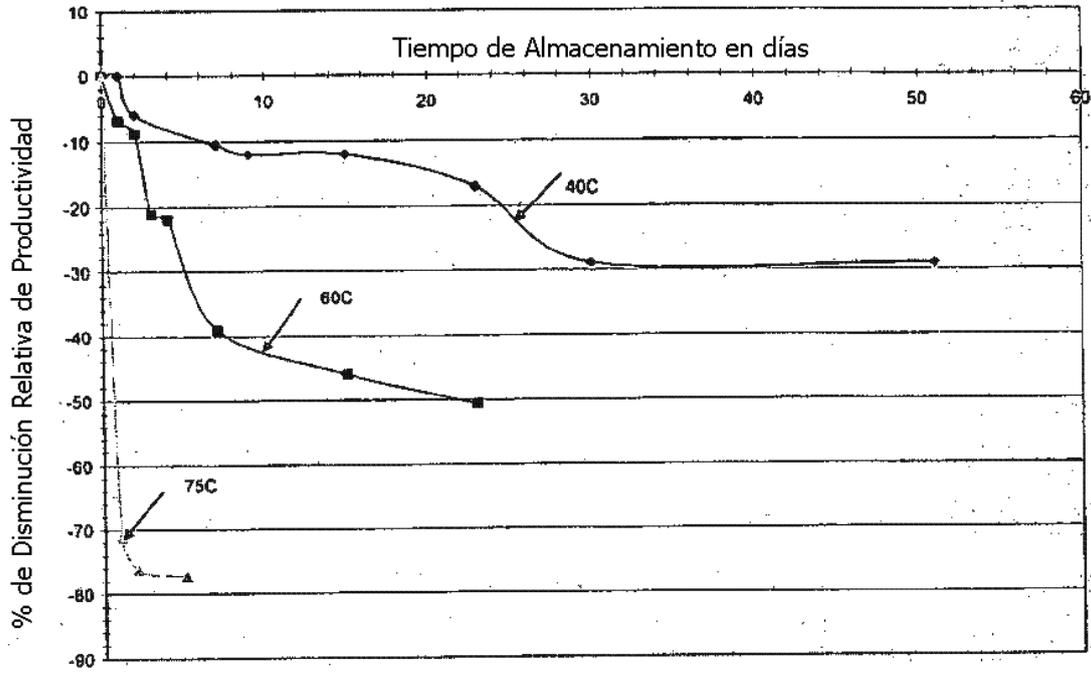


FIGURA 2

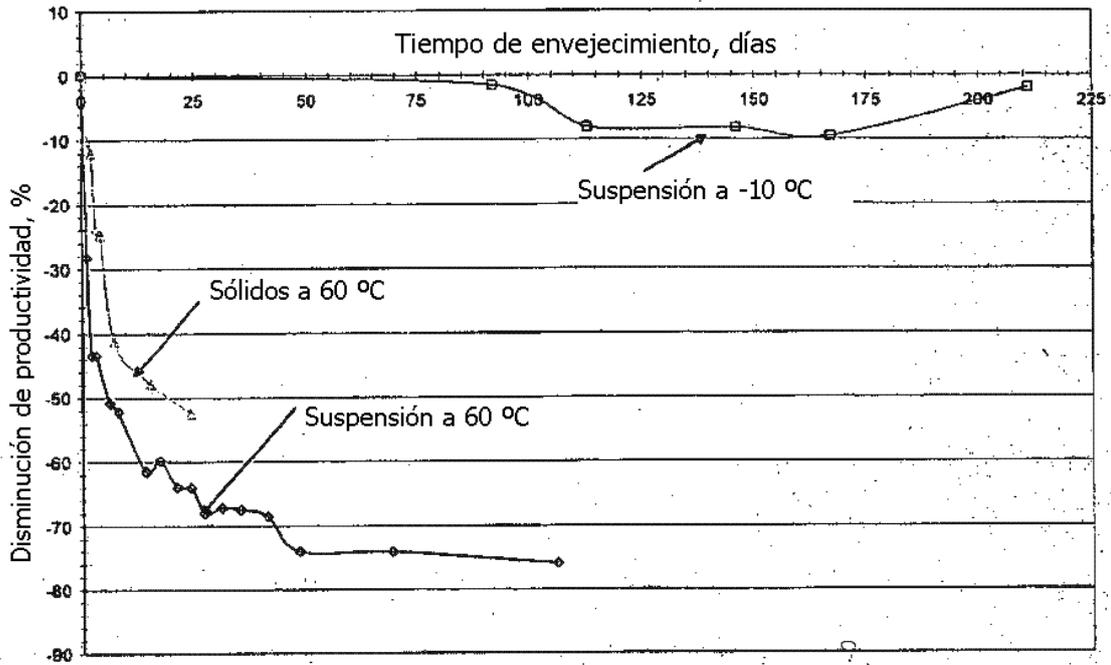


FIGURA 3

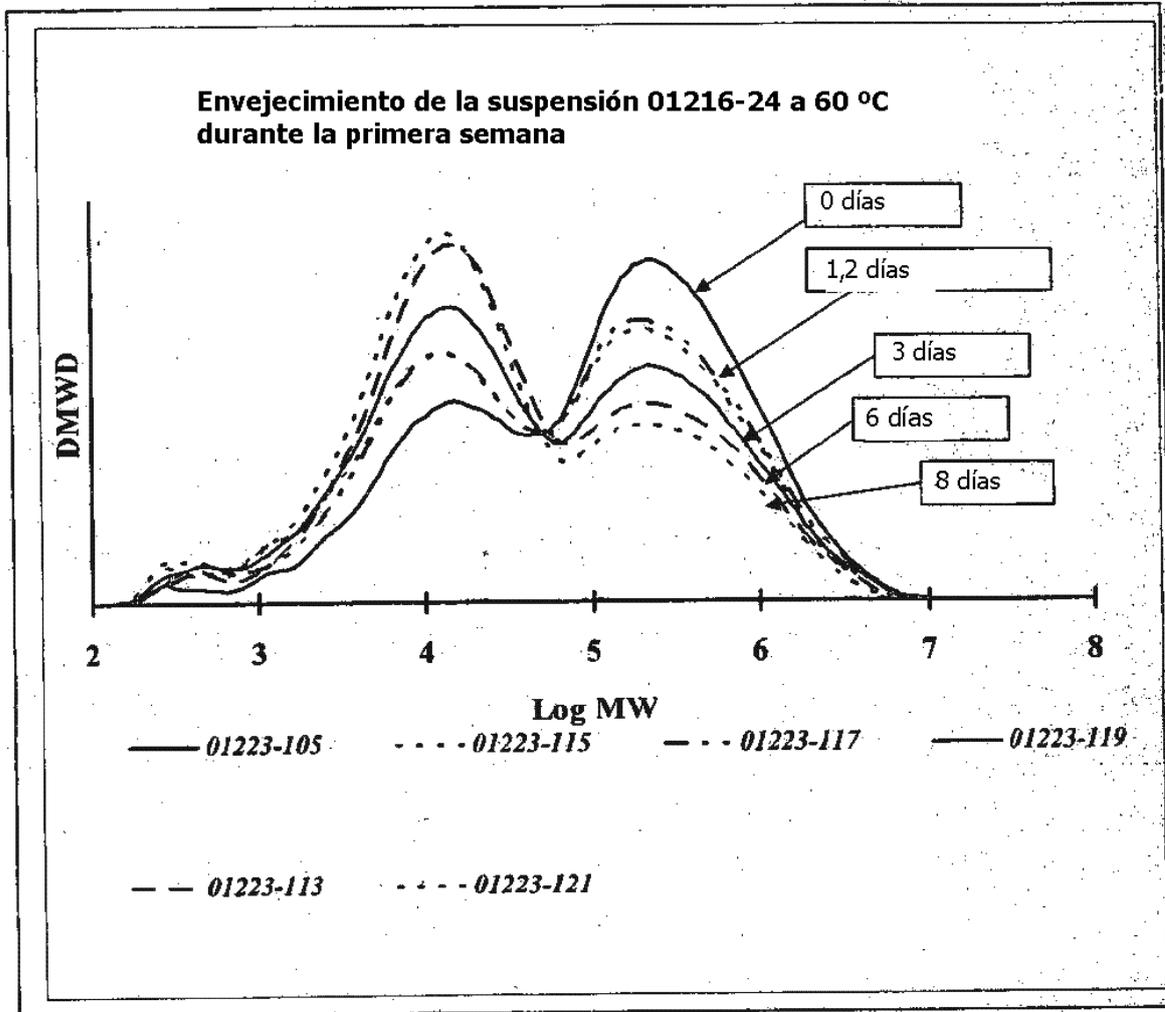


FIGURA 4

