(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 553 576**

(51) Int. CI.:

***C08F 210/16*** (2006.01)
***C08F 2/00*** (2006.01)
***C08F 4/653*** (2006.01)
***C08F 2/34*** (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2011 E 11730523 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2015 EP 2588506**

(54) Título: **Composición catalizadora auto-limitadora para la polimerización de etileno**

(30) Prioridad:

**30.06.2010 US 360408 P**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
**10.12.2015**

(73) Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)**
**2040 Dow Center**
**Midland, MI 48674, US**

(72) Inventor/es:

**JORGENSEN, ROBERT JAMES;**
**EWART, SEAN W.;**
**CAMPBELL, JR., RICHARD E.;**
**BEIGZADEH, DARYOOSH;**
**FROESE, ROBERT D. y**
**MARGL, PETER M.**

(74) Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

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

Composición catalizadora auto-limitadora para la polimerización de etileno

**Antecedentes de la invención**

La presente composición se refiere a composiciones catalizadoras de tipo Ziegler-Natta para usar en la polimerización de etileno y de mezclas de etileno con una o más α-olefinas de cuatro a ocho átomos de carbono que tienen propiedades de polimerización a alta temperatura mejoradas. Más particularmente, la presente invención se refiere a tales composiciones catalizadoras que son auto-limitadoras o que se auto-extinguen, evitando de este modo aglomeración del polímero, problemas de funcionamiento y/o formación de láminas o estratos, o de aglomerados y taponamiento del reactor debido a sobrecalentamientos localizados.

Los catalizadores que producen distribuciones anchas de pesos moleculares y colas de pesos moleculares altos son convenientes para usarlos en procesos de polimerización tanto en fase gaseosa como en fase en suspensión, para producir productos mejorados, en especial resinas de polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés) para moldeo por soplado, donde el inflado de la resina (provocado por las cadenas de alto peso molecular) es importante. Sin embargo, la producción de estos polímeros con fracciones de resina de muy alto peso molecular ha sido difícil, debido a cuestiones de capacidad de funcionamiento del reactor.

Los procesos de polimerización en fase gaseosa de polipropileno (PP) y polietileno (PE) son altamente exotérmicos, generando grandes cantidades de calor a medida que se produce la polimerización. Una característica de un sistema catalizador utilizada en estos procesos de polimerización se conoce como “energía de activación” y gobierna la velocidad a la que se produce la reacción de polimerización, cuando aumenta la temperatura de polimerización. Los sistemas catalizadores en los cuales la velocidad aumenta se dice que tienen “energía de activación positiva”; cuando la velocidad disminuye, “energía de activación negativa”.

En un proceso de polimerización en fase gaseosa, el reactor de polimerización se enfría mediante los gases del monómero en circulación para mantener una temperatura de funcionamiento estacionaria. Sin embargo, si la temperatura de una partícula de resina que está creciendo se acerca al punto de fusión o de reblandecimiento de la resina, se puede producir acumulación de láminas de resina sobre las paredes del reactor. Las partículas de resina que crecen de tamaño son especialmente susceptibles al sobrecalentamiento si se acumulan en las paredes del reactor, perdiendo de este modo capacidad de transferencia de calor con los gases de monómero circulantes y permaneciendo en contacto cercano entre sí unas con otras. En tales casos, se puede producir la fusión entre partículas, y después la formación de láminas en el reactor, lo cual a su vez podría provocar la parada del reactor.

Se han desarrollado sistemas catalizadores para minimizar o evitar la formación de estratos o láminas en el reactor, para usarlos en reacciones de polimerización de propileno. Tales sistemas catalizadores poseen características químicas atenuantes (por ejemplo, descomposición dependiente de la temperatura de un ligando unido, para dar un veneno), que paran la polimerización cuando la temperatura deviene excesiva. Es decir, tales sistemas dan como resultado una energía de activación negativa, disminuyendo la velocidad de la reacción de polimerización a medida que aumenta la temperatura de reacción. De forma alternativa, sistemas conocidos utilizan uno o más reactivos externos a la composición catalizadora, conocidos comúnmente como agentes auto-limitadores (o SLA por sus siglas en inglés), para ralentizar o desactivar la reacción de polimerización. Los SLA se han usado con éxito en reacciones de polimerización y copolimerización de propileno; por ejemplo, los SLA descritos en los documentos de las patentes de Estados Unidos números 7.678.868, 7.381.779 y 7.491.670. La temperatura de funcionamiento para la polimerización de PP es de 65 a 80 ºC y el punto de fusión de la resina es aproximadamente de 165 ºC, lo que proporciona un intervalo de 85 a 100 ºC en el cual puede funcionar el SLA. Generalmente, los SLA de polipropileno detienen la reacción de polimerización en un sitio activo cuando la temperatura del sitio activo alcanza aproximadamente 90 ºC.

Sin embargo, los SLA no se han utilizado previamente con éxito en reacciones de polimerización o copolimerización de etileno de dos etapas o en reacciones de polimerización de etileno de una sola etapa que transcurren a altas temperaturas de polimerización. Para un proceso de PE de dos etapas, las temperaturas de polimerización son de aproximadamente 75 a 95 ºC en el primer reactor y entre 100 ºC y 112 ºC en el segundo reactor, mientras que el punto de fusión de la resina de polietileno producida es de aproximadamente 125 – 135 ºC y la temperatura de adhesión, es decir, la temperatura a la cual las partículas granulares comienzan a adherirse entre sí, es aproximadamente de 120 ºC a 125 ºC. Para un proceso de una sola etapa, en particular uno que produce polietilenos de alta densidad, la temperatura de reacción será también mayor de 100 ºC hasta temperaturas tan altas como 112 ºC. de este modo, para tales reacciones de polimerización de PE, solo hay un intervalo de 15 – 25 ºC en el cual puedan funcionar los SLA. El uso de los SLA se complica además en las reacciones de polimerización de PE en dos etapas que utilizan catalizadores que forman una fracción de peso molecular muy alto. De manera específica, los catalizadores utilizados en tales reacciones PE pueden contener sitios activos basados tanto en titanio como en hafnio y/o zirconio o múltiples sitios basados en titanio. Los sitios activos de hafnio, zirconio y titanio de los catalizadores de PE presentan diferente sensibilidad al envenenamiento complicando adicionalmente el uso de los SLA en las reacciones de PE. Por ejemplo, el documento de la patente de Estados Unidos número 7.393.910 describe el uso de un éster de alquilo o arilo de un ácido carboxílico aromático o alifático como agente auto-limitador

para una polimerización de polietileno en una etapa. Los ésteres descritos envenenan los sitios activos del catalizador a temperaturas entre 90 y 100 ºC y, por lo tanto, no serían útiles para producir PE en un sistema reactor de dos etapas.

De este modo, persiste la necesidad de un SLA para usarlo en reacciones de PE de dos etapas y, en particular, para usarlo en la producción de PE con fracciones de alto peso molecular, que desactivan la reacción de polimerización de PE a temperaturas mayores de 112 ºC y, preferentemente, que desactivan completamente el catalizador a temperaturas mayores de 125 ºC. Existe además la necesidad de que tales SLA no tengan impacto en las propiedades del polímero resultante. En particular, es necesario que el SLA no tenga un impacto negativo en la formación o en las propiedades de la fracción de peso molecular alto del PE producido en un reactor de dos etapas.

**Compendio de la invención**

Un aspecto de la invención proporciona un procedimiento para polimerizar etileno que comprende: (i) poner en contacto, en al menos un primer reactor, etileno y, opcionalmente al menos un comonómero, con una composición catalizadora que comprende compuestos procatalizadores tipo Ziegler-Natta que contienen uno o más metales de transición de los grupos 3 -10; uno o más cocatalizadores de alquilaluminio y uno o más agentes auto-limitadores , en el cual el agente (uno) o los agentes auto-limitadores es anhídrido 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxílico y en el cual el agente (uno) o los agentes auto-limitadores se proporcionan en una relación molar de agente auto-limitador a componente de metal de transición de 1:1 a 1,9:1, de tal forma que los agentes auto-limitadores disminuyen las velocidades de polimerización a no más del 40 % de la velocidad de polimerización en ausencia del agente (uno) o de los agentes auto-limitadores a temperaturas iguales o mayores de 120 ºC; y (ii) polimerizar a una temperatura de primer reactor mayor de 75 ºC y menor de 112 ºC para formar un polímero de base de etileno y en el que el primer reactor no presenta formación de láminas o estratos (de polímero).

En ciertas realizaciones, el primer reactor es un reactor de fase gaseosa o en suspensión, o un reactor de polimerización en paralelo de fase gaseosa o en suspensión.

En ciertas realizaciones, el primer reactor está conectado en serie a al menos un segundo reactor en el cual se produce polimerización adicional a una temperatura del segundo reactor mayor de 75 ºC y menor de 112 ºC para formar un polímero de base de etileno.

En otra realización, el catalizador de polimerización se alimenta solo al primero de los reactores de la serie de reactores y el SLA se alimenta solamente, de igual forma, al primer reactor de la serie.

El procedimiento de la invención proporciona la eliminación sustancial de estratos en el primer reactor.

El agente auto-limitador (uno o más) es anhídrido 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxílico y está presente en el primer reactor en una proporción molar respecto el componente de metal de transición de 1:1 a 1,9:1.

En algunas realizaciones del proceso de la invención, el compuesto procatalizador de tipo Ziegler-Natta que comprende titanio y hafnio y titanio y/o zirconio y en el que los agentes auto-limitadores (uno o más) no desactivan de forma selectiva los sitios activos de hafnio o zirconio.

En otro aspecto de la invención, el proceso de la invención comprende además polimerizar el polímero de base de etileno en un segundo reactor a una temperatura de aproximadamente 112 ºC.

Todavía otro aspecto más de la invención es un polímero producido según el procedimiento de la invención, que comprende uno o más productos de reacción del agente (uno) o los (más) agentes auto-limitadores.

En algunas realizaciones, el polímero comprende una fracción de peso molecular alto.

Se puede proporcionar una mejora para un procedimiento de polimerización de dos etapas, en fase gaseosa, para producir un polímero de base de etileno que comprende una fracción de peso molecular alto; la mejora comprende añadir uno o más agentes auto-limitadores al reactor de la primera etapa, de forma que el agente (uno) o los (más) agentes auto-limitadores se escogen en el grupo que consiste en ésteres, anhidridos y amidas alifáticos, cicloalifáticos, cicloalifáticos sustituidos o aromáticos y el agente (uno) o los (más) agentes auto-limitadores se añaden en una proporción molar total de agente auto-limitador a Ti de 0,5:1 a 10:1, de tal modo que el agente (uno) o los (más) agentes auto-limitadores disminuyen la actividad catalizadora a no más del 40 % de la actividad catalizadora en ausencia del agente (uno) o los (más) agentes auto-limitadores a temperaturas iguales o mayores de 120 ºC.

**Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 es un gráfico que ilustra el efecto a 85 ºC sobre el rendimiento de polimerización del ejemplo de comparación 1 y de los ejemplos de la invención 1-6, cuando se añaden con el cocatalizador y cuando se añaden con el procatalizador.

La figura 2 es un gráfico que ilustra el efecto a 125 ºC sobre el rendimiento de polimerización del ejemplo de comparación 1 y de los ejemplos de la invención 1-6, cuando se añaden con el cocatalizador.

La figura 3 es un gráfico que ilustra el efecto a 110 ºC sobre el rendimiento de polimerización del ejemplo de comparación 1 y de los ejemplos de la invención 1-6, cuando se añaden con el cocatalizador.

La figura 4 es un gráfico de la cantidad residual de titanio en ppm, en peso, en la resina final, normalizado a una presión parcial de etileno de 0,48 MPa (70 psi) y 3 horas de tiempo de permanencia, en función de la temperatura, para los ejemplos de la invención 1 y 2 y el ejemplo de comparación 1, usado en un reactor único en fase gaseosa.

La figura 5 es un gráfico que ilustra la productividad relativa promedio del catalizador en presencia del ejemplo de la invención 2 a 85, 110 y 125 ºC y con una proporción molar SLA:Ti de 1:1.

La figura 6 es un gráfico que ilustra la productividad relativa promedio del catalizador en presencia del ejemplo de la invención 2 a 85, 110 y 125 ºC y con una proporción molar SLA:Ti de 2:1.

**Descripción detallada de las realizaciones de la invención**

Un aspecto de la invención proporciona un método para minimizar o eliminar la formación de estratos en una polimerización de polietileno en dos etapas que produce un polietileno que tiene una fracción de alto peso molecular, que comprende introducir uno o más agentes auto-limitadores.

Otro aspecto de la invención proporciona un método para minimizar o eliminar la formación de estratos o láminas en el reactor en polimerizaciones de polietileno en una ´sola etapa que producen un polietileno que tiene un alto potencial estático en el reactor, que comprende introducir uno o más agentes auto-limitadores.

Las realizaciones de la invención proporcionan métodos que utilizan agentes auto-limitadores que no afectan a la productividad del catalizador a temperaturas tan altas como 112 ºC pero que desactivan el catalizador a temperaturas iguales o mayores de 120 ºC.

Otro aspecto de la invención proporciona agentes auto-limitadores que no envenenan de manera selectiva los sitios catalizadores de Hf, Zr o Ti.

Otro aspecto de la invención utiliza agentes auto-limitadores que, si bien minimizan o eliminan la formación de estratos en las paredes del reactor, no modifican las propiedades físicas de la resina de PE cuando se comparan con aquellas de las resinas de PE producidas en ausencia del agente auto-limitador.

Las realizaciones de la invención proporcionan el uso de agentes auto-limitadores en reactores en etapas que desactivan rápidamente catalizadores de PE a temperaturas mayores que la temperatura del segundo reactor y menores del punto de fusión de la resina de PE.

Todavía otro aspecto más de la invención proporciona una resina de PE producida utilizando el proceso de la invención. En algunos aspectos de la invención, la resina de PE producida utilizando el proceso de la invención comprende un producto de reacción del agente o de los agentes auto-limitadores.

En algunos aspectos de la invención, el agente auto-limitador se mezcla y se introduce en el reactor con una corriente de alimentación de un cocatalizador. En realizaciones alternativas de la invención, el agente auto-limitador se introduce en el reactor de forma separada de la corriente de alimentación al reactor de cocatalizador.

En algunas realizaciones, la introducción del agente auto-limitador da como resultado la desactivación del catalizador de polimerización a temperaturas por debajo de la temperatura de reblandecimiento del polímero de PE.

El agente auto-limitador es anhídrido 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxílico.

En otro aspecto del método de la invención de minimizar o eliminar la formación de estratos en el reactor en una polimerización de polietileno que produce un polietileno que tiene una fracción de alto peso molecular, el método consiste esencialmente en la introducción de uno o más agentes auto-limitadores.

Todavía en otro aspecto más del método de la invención, se proporciona un proceso para polimerizar etileno que consiste esencialmente en: (i) poner en contacto, en un primer reactor, etileno y, opcionalmente al menos un comonómero, con una composición catalizadora que comprende compuestos procatalizadores tipo Ziegler-Natta que contienen uno o más metales de transición de los grupos 3 -10; uno o más cocatalizadores de alquilaluminio y uno o más agentes auto-limitadores, en el cual el agente (uno) o los agentes auto-limitadores es anhídrido 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxílico y en el cual el agente (uno) o los agentes auto-limitadores se proporcionan en una relación molar de agente auto-limitador a componente de metal de transición de 1:1 a 1,9:1, de tal forma que los agentes auto-limitadores disminuyen las velocidades de polimerización a no más del 40 % de la velocidad de polimerización en ausencia del agente (uno) o de los agentes auto-limitadores a temperaturas iguales o mayores de 120 ºC; y (ii) polimerizar a una temperatura de primer reactor mayor de 75 ºC y menor de 112 ºC para formar un polímero de base de etileno y en el que el primer reactor no presenta formación de láminas o estratos (de polímero).

Se puede proporcionar una mejora para un procedimiento de polimerización de dos etapas, en fase gaseosa, para producir un polímero de base de etileno que comprende una fracción de peso molecular alto; la mejora comprende añadir uno o más agentes auto-limitadores al reactor de la primera etapa, de forma que el agente (uno) o los (más) agentes auto-limitadores se escogen en el grupo que consiste en ésteres, anhídridos y amidas alifáticos, cicloalifáticos, cicloalifáticos sustituidos o aromáticos y el agente (uno) o los (más) agentes auto-limitadores se añaden en una proporción molar total de agente auto-limitador a Ti de 0,5:1 a 10:1, de tal modo que el agente (uno) o los (más) agentes auto-limitadores disminuyen la actividad catalizadora a no más del 40 % de la actividad catalizadora en ausencia del agente (uno) o los (más) agentes auto-limitadores a temperaturas iguales o mayores de 120 ºC.

Se describen catalizadores de tipo Ziegler-Natta específicos en el documento de la publicación de la patente de Estados Unidos número 20070060725 que describe catalizadores adecuados que contienen múltiples metales de transición y en el documento PCT de publicación de patente número WO2010017393 que describe catalizadores adecuados que contienen múltiples sitios de polimerización basados en titanio. En una realización especialmente preferida, la característica específica compartida por los catalizadores útiles en la invención es la inclusión de sitios activos de Zr y/o Hf para producir la parte de alto peso molecular del polímero.

Los polímeros preferidos son aquéllos en los cuales la presencia de una fracción de alto peso molecular es ventajosa, esto es, resinas diseñadas para aplicaciones de moldeo por soplado, tuberías, películas sopladas y similares, en las que se desea un mayor grado de capacidad de inflado de la resina o resistencia en estado fundido, para un procesado eficiente. El proceso es aplicable a la producción de polímeros que contienen una fracción medible de especies de peso molecular muy alto, de peso molecular mayor de $10^6$ g/mol, o de $10^7$ g/mol o mayor, con una fracción de masa mayor de 1 por ciento en peso, alternativamente mayor de 2 por ciento en peso o, alternativamente, mayor de o igual a 4 por ciento en peso. Tales polímeros se describen en el documento de la publicación PCT número WO2009085922.

Otros polímeros preferidos son aquéllos que tienden a generar altos niveles de electricidad estática en el reactor que tiran de las partículas de catalizador hacia las paredes del reactor de lecho fluidificado, lo que conduce a la formación de estratos puesto que estas partículas están entonces pobremente fluidificadas y son ricas en catalizador. Los polímeros típicos son polímeros de alto peso molecular, de densidad baja y media, con densidades que varían de 0,915 a 0,940 g/cc y con valores de índice de fluidez ($I_2$) entre 0,2 y 1 dg/min. Las realizaciones de la invención son de uso particular para polimerizaciones en las cuales se usa trimetilaluminio como cocatalizador.

En las realizaciones de la invención son útiles sistemas de reacción en fase gaseosa equivalentes a los descritos en el documento de la patente de Estados Unidos número 5.527.752 y en los de las patentes WO2009088701 y WO2009085922. De manera alternativa, las realizaciones de la invención se pueden llevar a cabo utilizando un reactor de polimerización en paralelo, de alto rendimiento (PPR, según sus siglas en inglés) funcionando sustancialmente como se indica en los documentos de las patentes de Estados Unidos números 6.248.540, 6.030.917, 6.362.309, 6.306.658 y 6.316.663.

**Definiciones**

Cualquier intervalo numérico indicado en este documento, incluye todos los valores desde el menor hasta el mayor, en incrementos de una unidad, siempre y cuando exista una separación de al menos dos unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. Como ejemplo, si se establece que una propiedad de composición, física o de otro tipo, tal como por ejemplo el peso molecular o el índice de fluidez, tiene un valor de 100 a 1000, se entiende que todos los valores individuales, tales como 100, 101, 102, etc. y los subintervalos, como de 100 a 144, de 155 a 170, de 197 a 200, etc están expresamente enumerados en esta especificación. Para intervalos que contienen valores que son menores de 1, o que contienen números fraccionarios mayores de 1 (por ejemplo, 1,1, 1,5, etc) se considera que una unidad es 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1, según sea lo apropiado en cada caso. Para intervalos que contienen números de un solo dígito menores de 10 (por ejemplo de 1 a 5), típicamente se considera que una unidad es en ese caso 0,1. Esto son solo ejemplos de lo que específicamente se pretende y todas las combinaciones posibles de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más alto enumerado tienen que considerarse expresamente establecidas en esta solicitud.

Se han enumerado intervalos numéricos, como se discute aquí, en referencia a la densidad, al índice de fluidez, al porcentaje en peso de los componentes y a otras propiedades.

El término “polímero” se usa aquí para indicar un homopolímero, un copolímero o un terpolímero. Tal y como se usa en este documento, el término “polímero” incluye interpolímeros, como por ejemplo los producidos mediante la copolimerización de etileno con alfa-olefinas que tienen de 3 a 10 átomos de carbono o propileno con etileno y/o con alfa-olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono.

La expresión “polímero de base de etileno”, tal como se usa en este documento, se refiere a un polímero que comprende al menos etileno en un porcentaje molar mayoritario (tomando como base la cantidad total de monómero polimerizado) y, opcionalmente, uno o más comonómeros adicionales. Entre los comonómeros útiles en el proceso

de la invención se incluyen olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, preferentemente α-olefinas, por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno y 1-hexeno.

Tal y como se usan en este documento, los términos ”catalizador” y “composición catalizadora” se refieren a compuestos de metales de transición, o mezclas de ellos, que son útiles para catalizar la polimerización de monómeros polimerizables por adición, generalmente combinados con uno o más cocatalizadores o compuestos activadores. Los catalizadores preferidos son mezclas o complejos de compuestos de metales de transición no metalocénicos y de compuestos de magnesio, tales como compuestos de cloruro de magnesio, denominados de otra manera catalizadores Ziegler-Natta o catalizadores de tipo Ziegler-Natta.

**Métodos de ensayo**

Las medidas de índice de fluidez de los polímeros de base de etileno se realizaron según el método ASTM D-1238-04, condición 190 ºC / 2,16 kg, condición 190 ºC / 5 kg y condición 190 ºC / 21,6 kg, que se conocen, respectivamente como $I_2$, $I_5$ e $I_{21}$. Para homogeneizar las muestras antes de la medida, las resinas procedentes del reactor de alto peso molecular de un conjunto de al menos dos reactores en serie se molieron primero con un rodillo con estabilizante (2000 ppm en peso de hidroxiltolueno butilado) y luego se cortaron en tiras para usarlas en el análisis. Las resinas procedentes del reactor siguiente o de los reactores siguientes de una serie se mezclaron primero en estado fundido para obtener bolitas con el fin de homogeneizarlas y luego se usaron en el análisis. El índice de fluidez es inversamente proporcional al peso molecular del polímero. De este modo, cuanto mayor es el peso molecular, más bajo es el índice de fluidez, aunque la relación no es lineal. La relación de índices de fluidez (MFR por sus siglas en inglés) es la razón entre el índice de fluidez ($I_{21}$) y el índice de fluidez ($I_2$), a menos que se especifique otra cosa.

Las muestras de resina producidas utilizando reactores por lotes tenían propiedades de fluidez medidas utilizando los métodos estándar ASTM previamente mencionados, sin las etapas adicionales de homogeneización.

La densidad de la resina se midió mediante el método del desplazamiento de Arquímedes, ASTM D 792-00, método B, en isopropanol. Las muestras se midieron antes de que pasara una hora desde su moldeo, tras acondicionamiento en el baño de isopropanol a 23 º C durante 8 minutos, a fin de conseguir el equilibrio térmico antes de la medida. Las muestras se moldearon por compresión de acuerdo con el método ASTM D-4703-00, anexo A, con un período de calentamiento inicial de cinco minutos a aproximadamente 190 ºC y una velocidad de enfriamiento de 15 ºC/min para el procedimiento C. La muestra se enfrió a 45 ºC en la prensa, con enfriamiento continuo hasta notarlas “frías al tacto”.

Se midieron los residuos de titanio, aluminio y hafnio, en ppm en peso, utilizando técnicas de difracción de rayos X con estándares apropiados.

La cantidad residual de titanio se normalizó a un tiempo de permanencia de 3 horas y una presión parcial de etileno de 0,48 MPa (70 psi) utilizando la fórmula siguiente para el catalizador utilizado en los ejemplos de este documento:

$$\text{cantidad en pppm de Ti}_{\text{normalizado}} = \text{cantidad en ppm de Ti}_{\text{medido}} \times (\text{presión en psi de } C_2H_4/70) \times (RT/3)$$

(nótese que RT es el tiempo de permanencia)

El catalizador usado en los ejemplos tiene una dependencia de primer orden del etileno sobre la productividad del catalizador y una velocidad de desactivación menor de 0,2 $h^{-1}$.

El tamaño de las partículas se midió utilizando un conjunto estándar de tamices de mallas de tamaños de referencia: 10 / 18 / 35 / 60 / 120 / 200 y se calculó utilizando la masa de resina retenida en cada tamiz.

Se definen los “finos” (partículas finas) como las partículas de resina que pasan a través de la pantalla de malla 120 (0,125 mm) y se calculan como el % en masa de resina retenida.

**Ejemplos de la invención y ejemplo de comparación**

Generalmente no se observa la formación de estratos en el segundo reactor de un sistema de polimerización de etileno de dos etapas. Se probó cada uno de los agentes auto-limitadores de la invención en un reactor por lotes en condiciones que imitaban la temperatura de: (1) un primer reactor de fase gaseosa (es decir, 85 ºC); (2) un segundo reactor de fase gaseosa (es decir de 110 a 112 ºC); y (3) la condición que muestra un primer reactor de fase gaseosa que presenta reacción descontrolada (es decir, 125 ºC). Las polimerizaciones se realizaron a 85 ºC y 125 ºC con una proporción molar de $H_2$:$C_2$ de 0,4 y a 110 ºC con una proporción molar de $H_2$:$C_2$ de 0,9.

En cada caso, se realizó una comparación con una polimerización estándar en las mismas condiciones sin la presencia de agente auto-limitador. Todos los experimentos del reactor por lotes se llevaron a cabo con un reactor por lotes Parr de 600 ml. El reactor se cargó, bajo una atmósfera inerte, con 200 ml de hexano, 1 ml de comonómero 1-hexeno y 125 micromoles de cocatalizador trietilaluminio (TEA). Se agitó el reactor a 500 rpm y se calentó hasta la temperatura deseada. Una vez alcanzada la temperatura de consigna, se añadió catalizador con 2,5 micromoles de Ti de un procatalizador en una suspensión de tetradecano preparada como se describe en la descripción del

catalizador ejemplo 3 del documento WO2009088701. El reactor se presurizó con hidrógeno y etileno a los niveles deseados, iniciando la polimerización. Durante la polimerización, se controló la temperatura de manera que no variará en más de más o menos 2 ºC respecto de la temperatura de consigna, con un baño externo o un calentador eléctrico. Se mantuvo la presión en el nivel de consigna deseado, alimentando etileno según demanda. Después de 30 minutos, se detuvo la reacción enfriando el reactor por debajo de 30 ºC y purgando la presión de etileno. Se recogió el polímero resultante mediante filtración y se secó en un horno de vacío.

**Ensayos a 85 ºC**

Se probaron los ejemplos de la invención 1 a 6, utilizando los agentes auto-limitadores tal como se identifican en la tabla 1, de dos formas diferentes en el reactor por lotes. Se añadió el agente auto-limitador en el reactor con la alimentación del cocatalizador, antes de la adición de la disolución del catalizador al reactor. Se hizo funcionar el reactor por lotes a 85 ºC y con las condiciones de primer reactor descritas en los documentos WO2009088701 y WO2009085922.

En la figura 1 se muestran los rendimientos de reacción para cada uno de los ejemplos de la invención 1 a 6, como porcentaje de reacción del lote sin adición del agente auto-limitador (el estándar). La proporción molar SLA:Ti utilizada para cada ejemplo de la invención se da en la tabla 2.

Tabla 1

| Agente auto-limitador | Ejemplo de la invención |
|---|---|
| Dihidro-2H-piran-2,6(3H)-diona | 1 |
| Anhidrido 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxílico | 2 |
| 1-metil-2-pirrolidinona | 3 |
| 1-vinil-2-pirrolidinona | 4 |
| 1-octil-2-pirrolidona | 5 |
| 1-dodecanoilpirrolidina | 6 |

Como puede verse en la figura 1, los ejemplos de la invención 1 y 2 dieron como resultado eficiencias del catalizador mayores del 80 % de la estándar.

Se preparó el ejemplo de comparación 1 utilizando tetrahidrofurano (THF) como agente auto-limitador en una proporción molar THF:Ti de 5:1. Para el ejemplo de comparación 1, se añadió el THF al reactor de polimerización con el catalizador.

Los polímeros de polietileno (PE) resultantes producidos utilizando los agentes auto-limitadores de la invención de los ejemplos 1 a 6 en el reactor por lotes a 85 ºC se evaluaron mediante medidas del índice de fluidez, como se indica en la tabla 2. Como se muestra en la tabla 2, los polímeros de PE producidos utilizando los ejemplos de la invención 1 a 6 y los ejemplos estándar no mostraron diferencias significativas en los valores de $I_2$, $I_{21}$ y $I_{21}/I_2$. El polietileno producido utilizando los agentes auto-limitadores mostró un ligero aumento del cociente $I_{21}/I_2$, lo cual puede indicar algún crecimiento de la fracción de peso molecular alto.

Tabla 2

| Muestra | Ejemplo de la invención 1 | Ejemplo de la invención 2 | Ejemplo de la invención 3 | Ejemplo de la invención 4 | Ejemplo de la invención 5 | Ejemplo de la invención 6 | Ejemplo de comparación 1 | Estándar |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Proporción molar SLA:Ti | 5 | 2 | 2 | 1 | 2,5 | 2,5 | 5 | 0 |
| $I_2$ (dg/min) | 0,171 | 0,488 | 0,363 | 0,468 | 0,45 | 0,745 | 1,448 | 0,596 |
| $I_{21}$ (dg/min) | 12,25 | 25,8 | 16,14 | 19,02 | 20,73 | 31,59 | 46,67 | 26,34 |
| Indice de fluidez ($I_{21}/I_2$) | 71,63 | 52,85 | 44,52 | 40,65 | 46,09 | 42,42 | 32,23 | 47,55 |

**Ensayos a 125 ºC**

También se usaron los ejemplos de la invención 1 a 6 en polimerizaciones por lotes a 125 ºC en las condiciones de primer reactor descritas en los documentos WO2009088701 y WO2009085922.

En la figura 2 se muestran los rendimientos de reacción para cada uno de los ejemplos de la invención 1 a 6, como porcentaje de reacción del lote sin adición del agente auto-limitador (el estándar), tanto en los ensayos a 85 ºC como en los ensayos a 125 ºC.

Cada uno de los ejemplos de la invención 1 a 3, y el ejemplo 5, dieron como resultado valores de actividad relativa superiores a 60 % a 85 ºC e inferiores a 40 % a 125 ºC. Estos ejemplos de la invención se ensayaron luego a 110 ºC.

**Ensayos a 110 ºC**

Los ejemplos de la invención 1 a 3 y 5 se utilizaron después como agentes auto-limitadores en un reactor por lotes en condiciones que imitan las del segundo reactor en un proceso de polimerización de PE en fase gaseosa en dos etapas, a saber 110 ºC y las condiciones descritas para el segundo reactor en los documentos WO2009088701 y WO2009085922. Los resultados para los experimentos a 110 ºC se muestran en la figura 3. El ejemplo de la invención 2 muestra una actividad global óptima para un agente auto-limitador de polietileno en dos etapas. La tabla 3 ilustra el efecto del ejemplo de la invención 2, anhídrido 2,4-metilciclohexano-1,2-dicarboxílico, como agente auto-limitador. De forma específica, el agente de la invención 2 no impactó negativamente de manera significativa la reactividad en las condiciones del primer o del segundo reactor, pero proporcionó una sustancial desactivación a la temperatura del punto de fusión de la resina PE en las condiciones del primer reactor. Otros ejemplos de la invención se pueden usar de manera óptima en reactores de una única etapa, como el ejemplo de la invención 1 que muestra actividad catalítica casi completa a 85 ºC y envenenamiento eficaz del catalizador a temperaturas iguales o mayores de 110 ºC.

Tabla 3

| Temperatura | Actividad catalítica en ausencia del ejemplo de la invención 2 (anhídrido 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxílico) | Actividad catalítica en presencia de 5 µmol del ejemplo de la invención 2 (anhídrido 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxílico) | % de la actividad estándar |
|---|---|---|---|
| 85 | 21948 | 21992 | 100,2 |
| 110 | 30300 | 25000 | 82,5 |
| 125 | 41386 | 2144 | 5,2 |

*la actividad catalizadora está indicada en gPE / (mmol Ti*0,60 MPa (100 psi)C2* hora)

**Ensayos en un reactor individual**

Los ejemplos de la invención 1 y 2 se ensayaron adicionalmente en un reactor único en fase gaseosa en las condiciones de primer reactor descritas previamente en el texto. Se alimentó el SLA directamente al lecho de polimerización en disolución; el ejemplo de la invención 2 se disolvió en isopentano y el ejemplo de la invención 1 se disolvió en hexano. Las disoluciones de SLA se alimentaron directamente al lecho de polimerización y la velocidad de alimentación de la disolución de SLA se ajustó para conseguir la proporción molar de SLA/Ti deseada de 2:1 para el ejemplo de la invención 2 y de 5:1 para el ejemplo de la invención 1.

El reactor se puso en marcha a 82 ºC en las condiciones de primer reactor descritas en los documentos WO2009088701 y WO2009085922 para producir la resina de PE en el primer reactor. Luego, se aumentó lentamente la temperatura, en incrementos de 10 ºC y se ajustó la presión parcial de etileno para mantener la velocidad de producción aproximadamente constante (las otras condiciones de primer reactor, tal como las proporciones molares de comonómero : etileno e hidrógeno : etileno permanecían esencialmente constantes a medida que la temperatura aumentaba). La figura 4 ilustra la cantidad residual de Ti en ppm en peso en la resina final normalizada a una presión parcial de etileno de 0,48 MPa (70 psi) y un tiempo de presencia de 3 horas. Un aumento de la concentración de Ti representa una disminución de la actividad del catalizador. La tabla 4 proporciona las condiciones de la reacción de polimerización y las propiedades de la resina para la polimerización en fase gaseosa en un reactor individual utilizando el ejemplo de la invención 1 y la tabla 5 proporciona las condiciones de la reacción de polimerización y las propiedades de la resina para la polimerización en fase gaseosa en un reactor individual utilizando el ejemplo de la invención 2. En cada una de las tablas 4 y 5, el producto de ayuda a la continuidad es una mezcla 50/50 % en peso de diestearato de aluminio y AS-990 (una amina metoxilada) que se alimentó en forma de una suspensión al 20 % en peso en el aceite mineral HB-380 (disponible en la empresa Crompton Corporation, actualmente Chemtura Corporation). Intervalo de estática: Anchura de banda de electricidad estática observada durante el experimento; el tiempo de presencia se calcula dividiendo el peso del lecho por la velocidad de producción; y la velocidad de producción se determina mediante el peso de resina producida por hora.

Tabla 4

| | Estándar | Ejemplo de la invención 1 Experimento 1 | Ejemplo de la invención 1 Experimento 2 | Ejemplo de la invención 1 Experimento 3 | Ejemplo de la invención 1 Experimento 4 |
|---|---|---|---|---|---|
| CONDICIONES DE REACCIÓN | | | | | |
| Temperatura, ºC | 82,0 | 82,0 | 82,0 | 91,9 | 102,0 |
| Temperatura de entrada | 80,1 | 81,3 | 80,7 | 90,3 | 101,0 |
| Presión manométrica, MPa (psig) | 2,40 (347,9) | 2,40 (347,9) | 2,40 (348,0) | 2,40 (348,0) | 2,40 (347,9) |
| Presión parcial de $C_2$, MPa (psi) | 0,48 (70,0) | 0,56 (80,5) | 0,55 (79,9) | 0,58 (83,9) | 0,65 (94,0) |
| Proporción molar $H_2/C_2$ | 0,0950 | 0,0945 | 0,0953 | 0,0945 | 0,0950 |
| Proporción molar $C_6/C_2$ | 0,0123 | 0,0123 | 0,0124 | 0,0122 | 0,0123 |
| Alimentación de producto de ayuda a la continuidad (cc/hora) | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 |
| Peso del lecho, kg (libras) | 69,1 (152,4) | 69,0 (152,2) | 68,6 (151,3) | 69,3 (152,8) | 69,5 (153,2) |
| Altura del lecho | 7,9 | 7,9 | 7,9 | 8,1 | 7,6 |
| Tipo de alquilo | TEAL | TEAL | TEAL | TEAL | TEAL |
| Alimentación de SLA (cc/hora de disolución al 0,5 %) | 0,0 | 143,8 | 67,9 | 68,1 | 65,6 |
| Velocidad de producción | 33,2 | 31,3 | 31,1 | 35,2 | 31,3 |
| Tiempo de presencia, horas | 4,60 | 4,87 | 4,86 | 4,34 | 4,89 |
| Intervalo de estática, voltios | 35,83 | 50,00 | 26,67 | 42,50 | 35,00 |
| SGV (m/s) (pies/s) | 0,49 (1,6) | 0,49 (1,6) | 0,46 (1,5) | 0,46 (1,5) | 0,43 (1,4) |
| PROPIEDADES DE LA RESINA | | | | | |
| $I_{21}$ | 0,69 | 0,37 | 0,46 | 0,76 | 2,59 |

| | Estándar | Ejemplo de la invención 1 Experimento 1 | Ejemplo de la invención 1 Experimento 2 | Ejemplo de la invención 1 Experimento 3 | Ejemplo de la invención 1 Experimento 4 |
|---|---|---|---|---|---|
| Densidad, g/cm$^3$ | 0,9371 | 0,9358 | 0,9368 | 0,9375 | 0,9416 |
| Cantidad de titanio, ppm en peso | 3,08 | 3,37 | 3,34 | 2,75 | 2,80 |
| Cantidad de Al, ppm | 35,3 | 75,0 | 64,2 | 68,8 | 39,5 |
| Al/Ti | 20,3 | 39,6 | 34,3 | 44,5 | 26,1 |
| Densidad aparente, kg/m$^3$ (lb/pie$^3$) | 403,7 (25,2) | 400,5 (25,0) | 414,9 (25,9) | 419,7 (26,2) | 429,3 (26,8) |
| Finos, % en peso, malla LT 120 | 1,9 | 2,0 | 2,1 | 2,8 | 2,4 |
| D10, µm (micrómetros) | 161 | 170 | 151 | 142 | 157 |
| D50, µm (micrómetros) | 555 | 585 | 552 | 564 | 674 |
| D90, µm (micrómetros) | 1306 | 1307 | 1303 | 1322 | 1411 |
| Amplitud | 2,06 | 1,94 | 2,09 | 2,09 | 1,86 |
| Cantidad de Ti en ppm normalizada a 0,48 MPa (70 psi) y 3 h de tiempo de permanencia | 4,72 | 6,28 | 6,18 | 4,77 | 6,13 |

Tabla 5

| | Estándar | Ejemplo de la invención 2 Experimento 1 | Ejemplo de la invención 2 Experimento 2 | Ejemplo de la invención 2 Experimento 3 | Ejemplo de la invención 2 Experimento 4 |
|---|---|---|---|---|---|
| CONDICIONES DE REACCIÓN | | | | | |
| Temperatura, ºC | 82,0 | 82,0 | 92,0 | 102,0 | 112,0 |
| Temperatura de entrada | 80,5 | 80,6 | 91,4 | 101,5 | 112,0 |
| Presión manométrica, MPa (psig) | 2,40 (347,8) | 2,40 (347,9) | 2,40 (347,8) | 2,40 (348,0) | 2,40 (347,9) |
| Presión parcial de $C_2$, MPa (psi) | 0,48 (70,0) | 0,48 (70,3) | 0,49 (70,9) | 0,55 (79,9) | 0,62 (89,6) |
| Proporción molar $H_2/C_2$ | 0,0872 | 0,0917 | 0,0934 | 0,0934 | 0,0933 |
| Proporción molar $C_6/C_2$ | 0,0128 | 0,0125 | 0,0121 | 0,0121 | 0,0120 |
| Alimentación de producto de ayuda a la continuidad (cc/hora) | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 |
| Peso del lecho, kg (libras) | 67,9 (149,6) | 69,3 (152,8) | 69,3 (152,8) | 69,8 (153,9) | 69,8 (153,8) |
| Altura del lecho | 7,3 | 8,2 | 8,4 | 8,1 | 7,6 |
| Tipo de alquilo | TEAL | TEAL | TEAL | TEAL | TEAL |
| Alimentación de SLA (cc/hora de disolución al 0,5 %) | 0,0 | 104,0 | 105,1 | 105,0 | 104,9 |
| Velocidad de producción | 33,3 | 36,1 | 34,0 | 35,0 | 34,7 |
| Tiempo de presencia, horas | 4,50 | 4,24 | 4,49 | 4,40 | 4,44 |
| Intervalo de estática, voltios | 30,00 | 36,67 | 35,83 | 32,50 | 50,00 |
| SGV (m/s) (pies/s) | 0,49 (1,6) | 0,49 (1,6) | 0,49 (1,6) | 0,49 (1,6) | 0,46 (1,5) |
| PROPIEDADES DE LA RESINA | | | | | |

| | Estándar | Ejemplo de la invención 2 Experimento 1 | Ejemplo de la invención 2 Experimento 2 | Ejemplo de la invención 2 Experimento 3 | Ejemplo de la invención 2 Experimento 4 |
|---|---|---|---|---|---|
| $I_{21}$ | 0,587 | 0,5 | 0,6 | 1,4 | 4,6 |
| Densidad, g/cm$^3$ | 0,9369 | 0,9372 | 0,9376 | 0,9389 | 0,9415 |
| Cantidad de titanio, ppm en peso | 3,18 | 2,97 | 2,67 | 2,92 | 2,81 |
| Cantidad de Al, ppm | 35,9 | 39,6 | 44,4 | 40,3 | 30,0 |
| Al/Ti | 20,1 | 23,6 | 29,9 | 24,6 | 19,0 |
| Densidad aparente, kg/m$^3$ (lb/pie$^3$) | 403,7 (25,2) | 406,9 (25,4) | 418,1 (26,1) | 427,7 (26,7) | 470,9 (29,4) |
| Finos, % en peso, malla LT 120 | 1,5 | 2,0 | 3,6 | 4,1 | 5,0 |
| D10, µm (micrómetros) | 182 | 169 | 142 | 138 | 126 |
| D50, µm (micrómetros) | 616 | 570 | 557 | 529 | 479 |
| D90, µm (micrómetros) | 1347 | 1316 | 1314 | 1315 | 1310 |
| Amplitud | 1,89 | 2,01 | 2,10 | 2,23 | 2,47 |
| Cantidad de Ti en ppm normalizada a 0,48 MPa (70 psi) y 3 h de tiempo de permanencia | 4,77 | 4,22 | 4,06 | 4,88 | 5,32 |

El ejemplo de la invención 2 se ensayó también en un reactor de polimerización en paralelo (denominado también reactor a presión en paralelo, o PPR por sus siglas en inglés) utilizando el sistema Symyx®. El catalizador, tal como se describe previamente, se proporcionó en forma de suspensiones en aceite mineral de aproximadamente 30 % en peso, se aisló lavando aproximadamente 1 g de sólido con hexano (3 x 30 ml) y se secó a vacío a temperatura ambiente durante 2 horas. Se hicieron suspensiones en tolueno y se prepararon concentraciones que contenían 0,225 mmoles de catalizador, de tal modo que 200 µl de la suspensión pastosa se inyectaran en el PPR para iniciar la polimerización. Se usó el PPR para evaluar el comportamiento auto-limitador de una selección de agentes auto-limitadores.

Se llevaron a cabo copolimerizaciones de etileno y 1-octeno a 85, 110 y 120 ºC a una presión manométrica de 1,03 MPa (150 psig) con una mezcla hidrógeno/etileno (0,25) y disolvente Isopar E, una mezcla de hidrocarburos alifáticos con un intervalo de puntos de ebullición normal de 113 a 139 ºC (disponible en ExxonMobil Chemical Co.). Los reactores se cargaron con TIBA (tri-isobutilaluminio) y el nivel adecuado de disolvente para dar un volumen total final de 5 ml, se calentaron a la temperatura deseada y luego se presurizaron a una presión manométrica de 1,03 MPa (150 psig). A cada célula se añadieron 100 µl de disolución 0,5 molar de 1-octeno en tolueno y la disolución de SLA con una relación SLA/Ti comprendida entre 0 y 15 seguida del catalizador (45 nmol) en tolueno (cubierto con 50 µl de disolvente), momento en el cual se puso en marcha el temporizador de la reacción. Cada inyección era seguida de 500 µl de disolvente con el fin de asegurar la inyección completa del reactivo. Los experimentos de polimerización se llevaron a cabo hasta la incorporación de 0,55 MPa (80 psi) de etileno o hasta 50 minutos. Las reacciones de polimerización se detuvieron mediante la introducción de 1,03 MPa (150 psi) de $CO_2$ al 10 % en argón. Los reactores se enfriaron hasta 50 ºC y se pusieron en contacto con la atmósfera y las muestras de polímero se retiraron y se secaron. Se utilizó cromatografía por permeación en gel para determinar los pesos moleculares de las muestras de polímero. Se realizaron múltiples experimentos; en la tabla 6 se muestran los resultados promedio de las polimerizaciones PPR.

Tabla 6

| Muestra | Relación molar SLA:Ti | Temperatura (ºC) | Productividad promedio (kg de polímero/g de catalizador) | Productividad relativa promedio | $M_n$ promedio | $M_w$ promedio | $M_w/M_n$ promedio |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ejemplo de la invención 2 | 2 | 85 | 4,24 | 0,561 | 65443 | 520221 | 7,95 |
| | | 110 | 12,55 | 0,565 | 47179 | 217894 | 4,62 |
| | | 120 | 9,83 | 0,409 | 37106 | 146604 | 3,95 |
| | | | | | | | |
| Estándar | 0 | 85 | 7,57 | 1 | 606062 | 543460 | 9,25 |
| | | 110 | 22,23 | 1 | 40577 | 172524 | 4,24 |
| | | 120 | 24,02 | 1 | 36403 | 138075 | 3,80 |
| | | | | | | | |
| Ejemplo de la invención 2 | 1 | 85 | 4,78 | 0,72 | 52319 | 430576 | 8,19 |
| | | 110 | 22,48 | 1,09 | 42659 | 168852 | 3,96 |
| | | 120 | 15,02 | 0,68 | 34971 | 136897 | 3,91 |
| | | | | | | | |
| Estándar | 0 | 85 | 6,63 | 1 | 57062 | 419618 | 7,37 |
| | | 110 | 20,70 | 1 | 39257 | 154119 | 3,93 |
| | | 120 | 22,05 | 1 | 31915 | 123667 | 3,88 |

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para polimerizar etileno que comprende: (i) poner en contacto, en un primer reactor, etileno y, opcionalmente al menos un comonómero, con una composición catalizadora que comprende compuestos procatalizadores tipo Ziegler-Natta que contienen uno o más metales de transición de los grupos 3 -10; uno o más cocatalizadores de alquilaluminio y uno o más agentes auto-limitadores, en el cual el agente (uno) o los agentes auto-limitadores son anhídrido 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxílico y en el cual el agente (uno) o los agentes auto-limitadores se proporcionan en una proporción molar de agente auto-limitador a componente de metal de transición de 1:1 a 1,9:1, de tal forma que los agentes auto-limitadores disminuyen las velocidades de polimerización a no más del 40 % de la velocidad de polimerización en ausencia del agente (uno) o de los agentes auto-limitadores a temperaturas iguales o mayores de 120 ºC; y (ii) polimerizar a una temperatura de primer reactor mayor de 75 ºC y menor de 112 ºC para formar un polímero de base de etileno;

y en el que el primer reactor no presenta formación de láminas o estratos (de polímero).

2. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el primer reactor es un reactor de fase gaseosa o en suspensión o un reactor a presión en paralelo de fase gaseosa o en suspensión.

3. El polímero producido según la reivindicación 1, que comprende uno o más productos de reacción del agente o agentes auto-limitadores.

4. El polímero de la reivindicación 1 que comprende una fracción de alto peso molecular.

5. El procedimiento de la reivindicación 1 que comprende polimerizar el polímero de base de etileno en un segundo reactor a una temperatura de aproximadamente 112 ºC.

6. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el compuesto procatalizador de tipo Ziegler-Natta comprende hafnio y en el que el agente o los agentes auto-limitadores no desactivan de forma selectiva los sitios activos de hafnio.

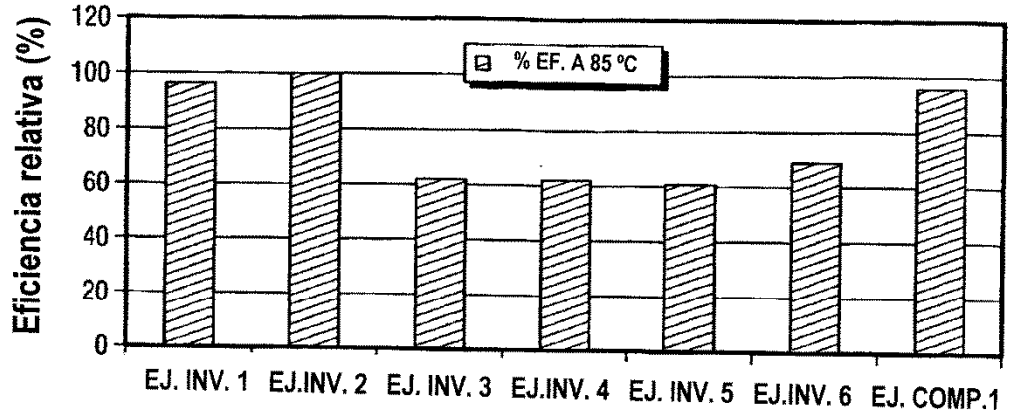
Eficiencia relativa (%)
120
100
80
60
40
20
0
% EF. A 85 °C
EJ. INV. 1
EJ.INV. 2
EJ. INV. 3
EJ.INV. 4
EJ. INV. 5
EJ.INV. 6
EJ. COMP.1

FIG. 1

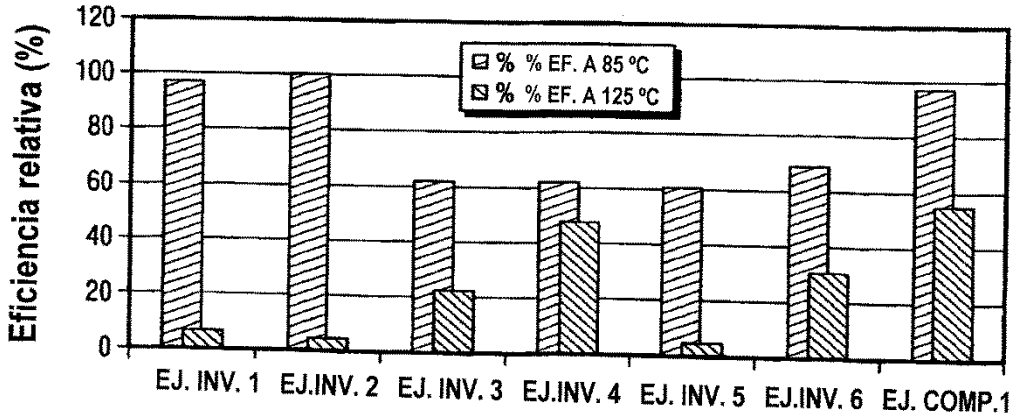
Eficiencia relativa (%)
120
100
80
60
40
20
0
% % EF. A 85 °C
% % EF. A 125 °C
EJ. INV. 1
EJ.INV. 2
EJ. INV. 3
EJ.INV. 4
EJ. INV. 5
EJ.INV. 6
EJ. COMP.1

FIG. 2

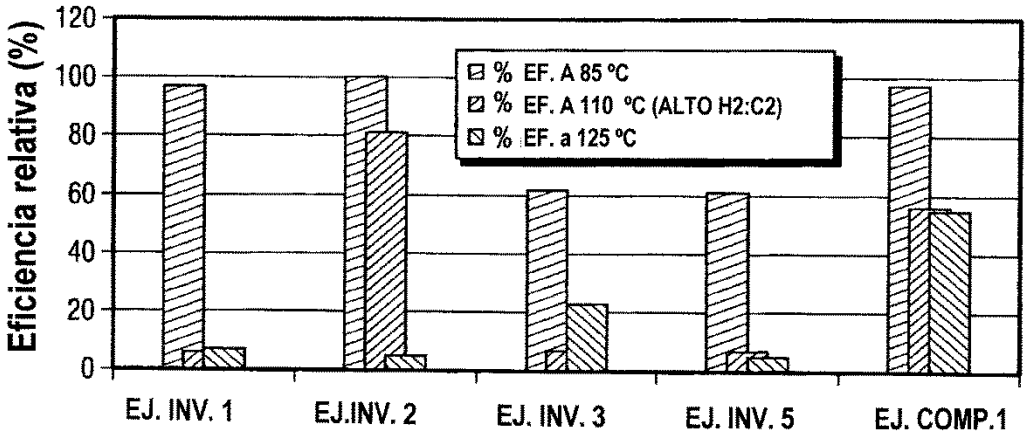
Eficiencia relativa (%)
120
100
80
60
40
20
0
% EF. A 85 °C
% EF. A 110 °C (ALTO H2:C2)
% EF. a 125 °C
EJ. INV. 1
EJ.INV. 2
EJ. INV. 3
EJ. INV. 5
EJ. COMP.1

FIG. 3

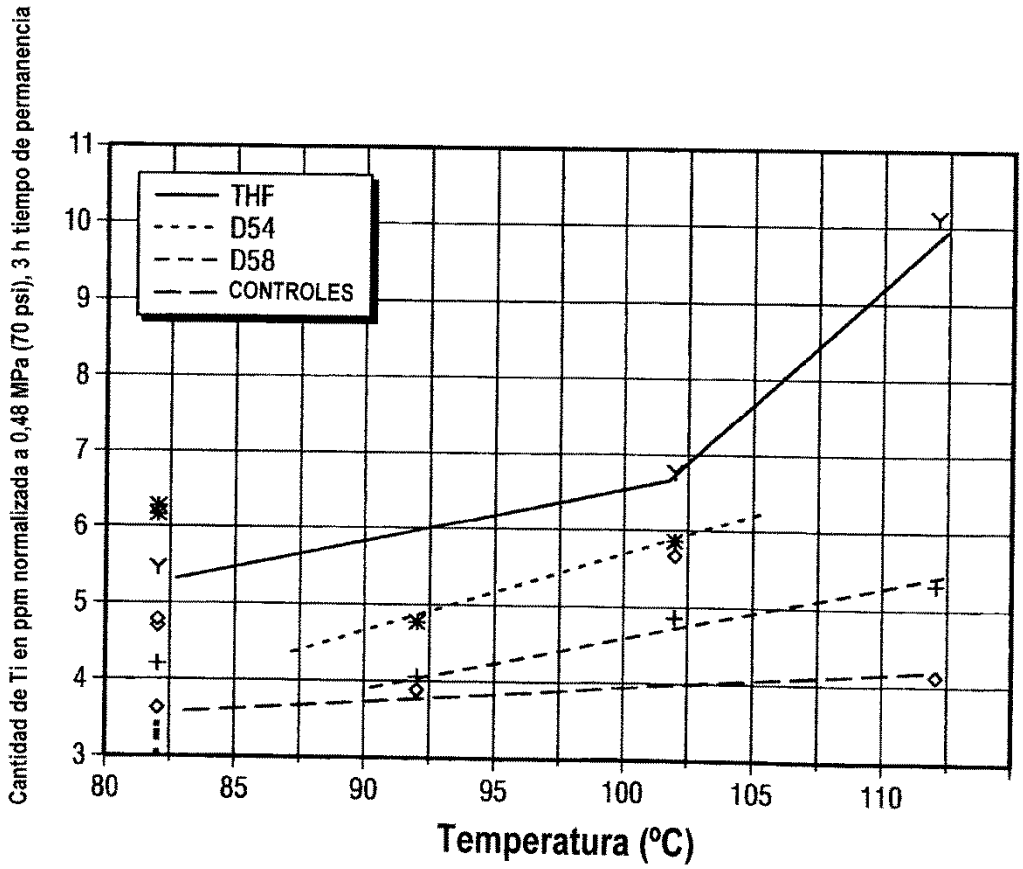
Cantidad de Ti en ppm normalizada a 0,48 MPa (70 psi), 3 h tiempo de permanencia
11
10
9
8
7
6
5
4
3
THF
D54
D58
CONTROLES
80
85
90
95
100
105
110
Temperatura (°C)

FIG. 4

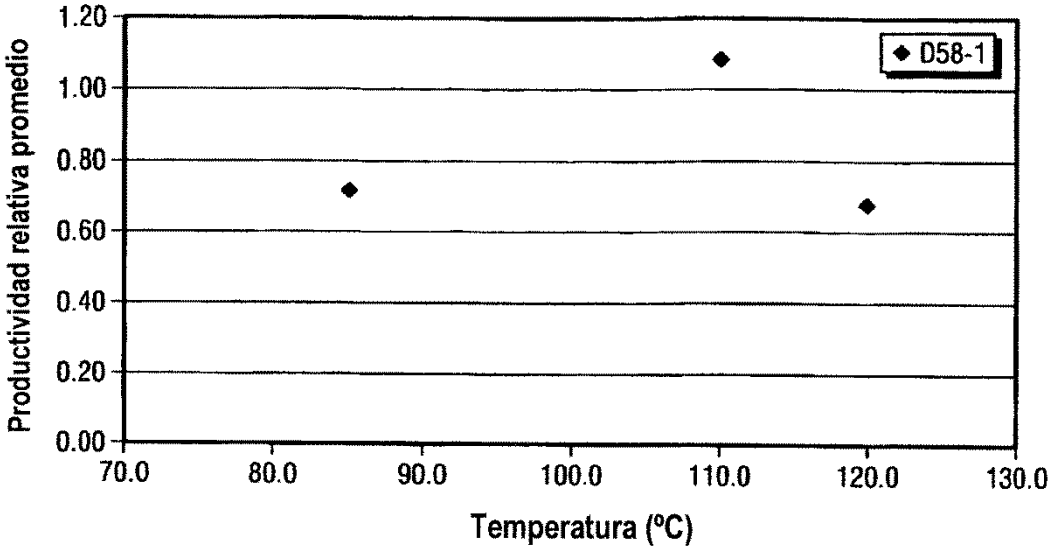
1.20
1.00
0.80
0.60
0.40
0.20
0.00
Productividad relativa promedio
D58-1
70.0
80.0
90.0
100.0
110.0
120.0
130.0
Temperatura (°C)

*FIG. 5*

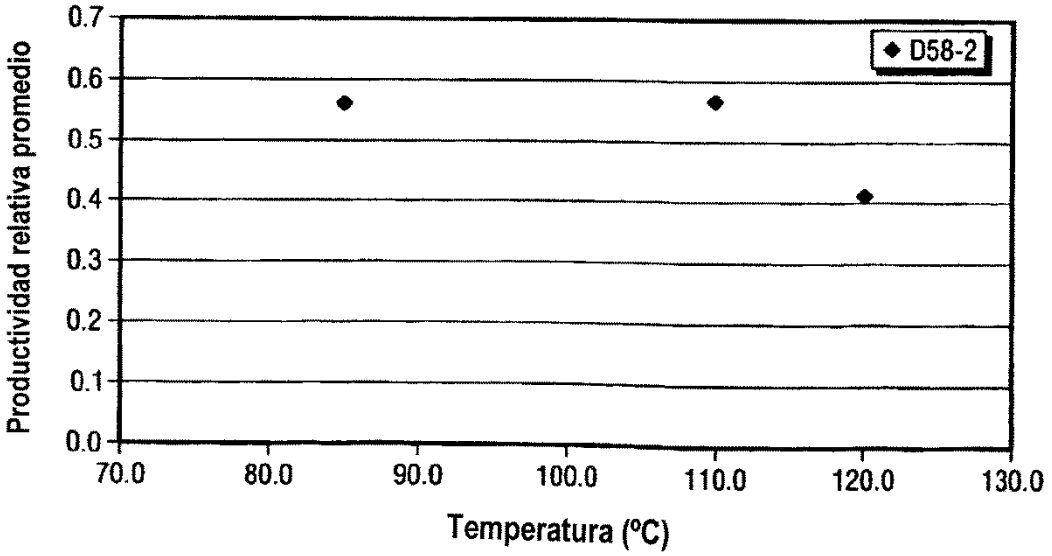
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
Productividad relativa promedio
D58-2
70.0
80.0
90.0
100.0
110.0
120.0
130.0
Temperatura (°C)

*FIG. 6*