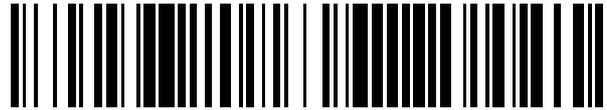


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 571 737**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2011 E 11787989 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016 EP 2646480**

54 Título: **Procedimientos para la polimerización de olefinas con sales metálicas de carboxilato extraídas**

30 Prioridad:

30.11.2010 US 418069 P

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

26.05.2016

73 Titular/es:

**UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)
5555 San Felipe Suite 1950
Houston, TX 77056, US**

72 Inventor/es:

**PEQUENO, R. ERIC;
HUSSEIN, FATHI DAVID;
CANN, KEVIN JOSEPH;
KUO, CHI-I;
SAVATSKY, BRUCE JON;
MARKEL, ERIC J.;
ZILKER, DANIEL PAUL, JR.;
AGAPIOU, AGAPIOS KYRIACOS y
GLOWCZWSKI, DAVID M.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 571 737 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

Procedimientos para la polimerización de olefinas con sales metálicas de carboxilato extraídas

Antecedentes

5 Los catalizadores de metaloceno se utilizan ampliamente para producir polímeros de poliolefina, tal como polímeros de polietileno. Estos han proporcionado procedimientos eficaces y una variedad de polímeros nuevos y mejorados. Sin embargo, existe un continuo foco de atención en la industria sobre el desarrollo de composiciones de catalizador de metaloceno nuevas y mejoradas. Algunos se han centrado en el diseño de composiciones catalíticas para producir polímeros nuevos, otros en una mejor operabilidad, y otros en mejorar la productividad del catalizador. La productividad del catalizador, es decir, la cantidad de polímero producido por gramo de catalizador, puede ser un problema importante para los productores de poliolefinas. La operabilidad del reactor (p. ej., ausencia de ensuciamiento y laminación, etc. en el reactor de polimerización) es otra mayor preocupación para los productores de poliolefinas. Reducir la frecuencia del ensuciamiento del reactor tiene beneficios comerciales en reducir el tiempo en el reactor y mejorar la producción de resina de poliolefina, así como obtener resina de mayor calidad.

15 Con el fin de abordar los problemas de ensuciamiento del reactor, se suelen añadir otros aditivos tal como sales metálicas de carboxilato al catalizador, bien separadamente o como parte de la composición de catalizador soportado. Sin embargo, estos aditivos pueden suprimir la productividad del catalizador y la densidad aparente de la resina.

20 Por lo tanto, sería ventajoso obtener un procedimiento de polimerización mejorado que utilice sales metálicas de carboxilato para abordar los problemas de ensuciamiento del reactor, por ejemplo, sin que se produzca una supresión indeseada de la productividad del catalizador y de la densidad aparente de la resina.

Resumen

25 En la presente memoria, se describen procedimientos para la polimerización de olefinas con sales metálicas de carboxilato extraídas. Los procedimientos se pueden caracterizar por tener una productividad del catalizador aumentada y/o una densidad aparente aumentada. El procedimiento de polimerización puede comprender polimerizar una olefina en un reactor, en presencia de una composición catalítica y una sal metálica de carboxilato extraída, en donde la sal metálica de carboxilato extraída se produjo por extracción de una sal metálica de carboxilato con un disolvente orgánico, que tenía una constante dieléctrica mayor que o igual a 3,0 a 25°C. La sal metálica de carboxilato extraída se puede introducir en el reactor junto con la composición catalítica o separadamente de la composición catalítica.

30 También, se proporciona un procedimiento de polimerización para la producción de un copolímero de etileno y alfa-olefina que tiene una productividad catalítica aumentada y/o una densidad aparente de resina aumentada, comprendiendo el procedimiento de polimerización poner en contacto etileno y una alfa-olefina, con una composición catalítica en un reactor bajo condiciones de polimerización para producir copolímero de etileno y alfa-olefina, en donde la composición catalítica comprende un catalizador de polimerización y una primera sal metálica de carboxilato extraída, en donde la primera sal metálica de carboxilato extraída se produjo por extracción de una sal metálica de carboxilato con un disolvente orgánico, que tenía una constante dieléctrica mayor que o igual a 3,0 a 25°C. El procedimiento además puede comprender introducir un aditivo de continuidad que comprende una segunda sal metálica de carboxilato extraída en el reactor, en donde la segunda sal metálica de carboxilato extraída y la composición catalítica se introducen por separado al reactor, en donde la segunda sal metálica de carboxilato extraída se produjo por extracción de una sal metálica de carboxilato con un disolvente orgánico que tenía una constante dieléctrica mayor que o igual a 3,0 a 25°C.

Descripción detallada

45 Antes de dar a conocer y describir los presentes compuestos, componentes, composiciones, y/o métodos, debe entenderse que a menos que se indique otra cosa, esta invención no se limita a compuestos, componentes, composiciones, reactantes, condiciones de reacción, ligandos, estructuras de metaloceno específicos, puesto que los mismos pueden variar, a menos que se especifique otra cosa. Debe entenderse también, que la terminología usada en la presente memoria tiene el único fin de describir realizaciones particulares sin pretender que sea limitativa.

50 También cabe señalar que, como se usa en la especificación y en las reivindicaciones anexas, las formas singulares "un", "una" y "el", "la" incluyen referentes plurales, a menos que se especifique otra cosa. Así, por ejemplo, la referencia a "un grupo saliente" como en un resto "sustituido con un grupo saliente" incluye más de un grupo saliente, de tal modo que el resto puede estar sustituido con dos o más grupos de este tipo. Análogamente, la referencia a "átomo de halógeno" como en un resto "sustituido con un átomo de halógeno" incluye más de un átomo de halógeno, de tal modo que el resto puede estar sustituido con dos o más átomos de halógeno, la referencia a "un sustituyente" incluye uno o más sustituyentes, la referencia a "un ligando" incluye uno o más ligandos.

Como se usa en la presente memoria, toda referencia a la Tabla Periódica de los Elementos y Grupos de la misma hacen alusión a la NOTACIÓN NUEVA publicada en HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY, Edición 13ª, John Wiley & Sons, Inc., (1997) (reproducida en la presente memoria con permiso de la IUPAC), a no ser que se haga referencia a la forma previa de la IUPAC identificada con números romanos (que aparece también en la misma), o a menos que se indique otra cosa.

En la presente memoria se dan a conocer procedimientos para la polimerización de olefinas, que tienen una productividad catalítica aumentada y/o una densidad aparente de resina aumentada. Los procedimientos particulares dados a conocer incluyen los dirigidos a la polimerización de olefinas, en presencia de un compuesto catalizador de metaloceno y una sal metálica de carboxilato extraída. En algunas realizaciones, la sal metálica de carboxilato y el compuesto catalizador de metaloceno se pueden cargar al reactor por separado. En la presente memoria también se dan a conocer composiciones catalíticas que comprenden el compuesto catalizador de metaloceno y la sal metálica de carboxilato extraída, teniendo la composición catalítica una productividad catalítica aumentada. En la presente memoria también se dan a conocer compuestos catalizadores de metaloceno que han sido producidos por la técnica de humedad incipiente. Adicionalmente, se dan a conocer también métodos para preparar la composición catalítica y productos poliméricos producidos por el procedimiento de polimerización.

En varias de las realizaciones dadas a conocer en la presente memoria, se ha descubierto que usando una sal metálica de carboxilato extraída en combinación con un compuesto catalizador, da como resultado una productividad catalítica aumentada. Asimismo, se ha descubierto además que usando una sal metálica de carboxilato extraída en combinación con el compuesto catalizador, puede dar también como resultado mayores densidades aparentes de resina. Unas mayores densidades aparentes de resina puede ser ventajoso por una serie de motivos, que incluyen mayores velocidades de planta y mayor eficacia de monómero (p. ej., menos etileno purgado para quemar) con los consiguientes créditos medioambientales por emisiones de etileno reducidas. Incluso, se ha descubierto que una productividad catalítica aumentada también se puede obtener usando compuestos catalizadores de metaloceno que han sido producidos mediante impregnación a humedad incipiente.

25 Sales metálicas de carboxilato extraídas

Las sales metálicas de carboxilato extraída se pueden usar en la polimerización de olefinas, como se describe en la presente memoria. Las sales metálicas de carboxilato extraídas se pueden producir extrayendo una sal metálica de carboxilato con un disolvente orgánico, que tiene una constante dieléctrica igual o superior a 3,0 a 25°C. Como se usa en la presente memoria, la expresión "sal de carboxilato metálico" se refiere a cualquier sal de ácido mono- o di- o tricarbónico con una parte de metal procedente de la Tabla Periódica de Elementos. Sin estar limitados por la teoría, se cree que la sal metálica de carboxilato reduce o incluso elimina potencialmente los ácidos carboxílicos libres y derivados de los mismos, que usualmente quedan como residuos después de la síntesis de la sal metálica de carboxilato. Se cree que la productividad catalítica reducida y las densidades aparentes de la resina que resultan del uso de sales metálicas de carboxilato con catalizadores de metaloceno se deben, al menos en parte, a la fracción de ácido carboxílico o sales de Grupo 1 o Grupo 2 del mismo, presentes en la sal metálica de carboxilato.

En ciertas realizaciones, la sal metálica de carboxilato extraída está sustancialmente exenta de ácidos carboxílicos libres. Como se usa en la presente memoria, la expresión "sustancialmente exenta de ácidos carboxílicos libres" se refiere a una sal metálica de carboxilato extraída, que no muestra un punto de ebullición que corresponde al ácido libre o a una sal de Grupo 1 o Grupo 2 del mismo, en el análisis DSC del mismo. La sal metálica de carboxilato extraída puede tener menos de o igual a aproximadamente 1% en peso de ácido libre total, en base al peso total la sal metálica de carboxilato extraída como se determinó cromatográficamente, o menos de o igual a aproximadamente 0,5% en peso, o menos de o igual a aproximadamente 0,1% en peso de ácido libre total, en base al peso total la sal metálica de carboxilato extraída.

Las sales metálicas de carboxilato extraída se pueden producir, extrayendo una sal metálica de carboxilato con un disolvente orgánico, que tenga una constante dieléctrica mayor que o igual a 3,0 a 25°C. Este disolvente polar da como resultado una extracción mejorada de los compuestos polares, incluyendo los ácidos libres presentes en la sal metálica de carboxilato bruta. Ejemplos de disolventes orgánicos adecuados incluyen alcoholes C₁-C₁₀, cetonas C₁-C₁₀, ésteres C₁-C₁₀, éteres C₁-C₁₀, haluros de alquilo C₁-C₁₀, alquilnitrilos C₁-C₁₀, sulfóxidos de alquilo C₁-C₁₀, y combinaciones de los mismos. En otra realización, el disolvente orgánico se selecciona de metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, acetona, metil-etil cetona, acetato de metilo, acetato de etilo, propionato de metilo, butirato de metilo, dimetil éter, dietil éter, 1,4-dioxano, tetrahidrofurano, cloroformo, diclorometano, acetonitrilo, sulfóxido de dimetilo, y combinaciones de los mismos.

La constante dieléctrica de un disolvente se define mediante ϵ en la ecuación:

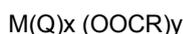
$$F = (QQ')/(\epsilon r^2)$$

en donde, F es la fuerza de atracción entre dos cargas Q y Q' separadas por una distancia r en el disolvente. Las constantes dieléctricas de muchos disolventes son bien conocidas y se pueden encontrar, por ejemplo, en el CRC Handbook of Chemistry and Physics, 59ª Edición, en las páginas E-55 a E-62.

Los disolventes preferidos tienen una constante dieléctrica a 25°C mayor que o igual a 3, o mayor que o igual a 5, o mayor que o igual a 7, o mayor que o igual a 10, o mayor que o igual a 12, o mayor que o igual a 15, o mayor que o igual a 17. En algunas realizaciones, el disolvente puede tener una constante dieléctrica a 25°C de al menos 20.

5 Ejemplos no limitativos de sales metálicas de ácido carboxílico que se pueden usar como precursor, para las sales metálicas de carboxilato extraídas incluyen sales de ácido carboxílico saturadas, insaturadas, alifáticas, aromáticas o saturadas cíclicas. Ejemplos de ligando carboxilato incluyen, pero no se limitan a, acetato, propionato, butirato, valerato, pivalato, caproato, isobutilacetato, t-butilacetato, caprilato, heptanato, pelargonato, undecanoato, oleato, octoato, palmitato, miristato, margarato, estearato, aracato y tercosanoato. Ejemplos no limitativos de la parte de metal incluyen un metal de la Tabla Periódica de Elementos, seleccionado del grupo de Al, Mg, Ca, Sr, Sn, Ti, V, Ba, Zn, Cd, Hg, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Li y Na.

La sal metálica de carboxilato se puede representar mediante la siguiente fórmula general:



15 en donde M es un metal de Grupos 3 a 16 y de la serie de lantánidos y actínidos, alternativamente de Grupos 8 a 13, alternativamente del Grupo 13, siendo el aluminio un ejemplo específico. Q es halógeno, hidrógeno, un grupo hidroxilo o hidróxido, alquilo, alcoxi, ariloxi, siloxi, silano o sulfonato, el R es un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 100 átomos de carbono; y x es un número entero de 0 a 3 e y es un número entero de 1 a 4 y la suma de x + y es igual a la valencia del metal.

20 R en la anterior fórmula puede ser igual o diferente. Ejemplos no limitativos de R incluyen radicales hidrocarbilo que tienen de 2 a 100 átomos de carbono que incluyen alquilo, arilo, radicales hidrocarbilo aromáticos, alifáticos, cíclicos, saturados o insaturados. En algunas realizaciones, R es un radical hidrocarbilo que tiene mayor que o igual a 8 átomos de carbono, o mayor que o igual a 12 átomos de carbono, o mayor que o igual a 14 átomos de carbono. En otras realizaciones, R puede comprender un radical hidrocarbilo que tiene de 17 a 90 átomos de carbono, o de 17 a 72 átomos de carbono, o de 17 a 54 átomos de carbono. En otras realizaciones, R comprende de 6 a 30 átomos de carbono, o de 8 a 24 átomos de carbono, o de 16 a 18 átomos de carbono (p. ej., plamitilo y estearilo).

25 Ejemplos no limitativos de Q en la fórmula anterior incluyen uno o más, iguales o diferentes, grupos que contienen hidrocarburo tales como alquilo, cicloalquilo, arilo, alqueno, arilalquilo, arilalqueno o alquilarilo, alquilsilano, arilsilano, alquilamina, arilamina, fosforo de alquilo, alcoxi, que tienen de 1 a 30 átomos de carbono. El grupo que contiene hidrocarburo puede ser lineal, ramificado, o incluso sustituido. Q también puede ser un grupo inorgánico tal como un haluro, sulfato o fosfato.

30 Las sales metálicas de carboxilato pueden comprender carboxilatos de aluminio tales como mono, di- y tri-estearatos de aluminio, octoatos, oleatos y ciclohexilbutiratos de aluminio. Por ejemplo, la sal metálica de carboxilato puede comprender $(CH_3(CH_2)_{16}COO)_3 Al$, un tri-estearato de aluminio, $(CH_3(CH_2)_{16}COO)_2 -Al-OH$, un di-estearato de aluminio, y/o un $CH_3(CH_2)_{16}COO-Al(OH)_2$, un mono-estearato de aluminio. Otros ejemplos de sales metálicas de carboxilato incluyen estearatos de titanio, estearatos de estaño, estearatos de calcio, estearatos de cinc, estearato de boro, y estearatos de estroncio.

La sal metálica de carboxilato extraída se puede usar como una parte de la composición catalítica y/o se introduce directamente en el reactor independientemente de la composición catalítica. Por ejemplo, la sal metálica de carboxilato extraída y la composición catalítica se pueden alimentar al reactor por separado.

40 La cantidad de sal metálica de carboxilato extraída cargada en el sistema reactor puede depender del sistema catalítico usado, así como del precondicionamiento del reactor (tal como revestimiento de pared para controlar la acumulación de estática) y otros factores conocidos por los expertos en la técnica, tales como las condiciones, temperatura y presión del reactor, el tipo de aparato mezclador, las cantidades de los componentes a combinar, e incluso el mecanismo para introducir la mezcla de catalizador/aditivo de continuidad en el reactor. En algunas realizaciones, la relación de la cantidad de sal metálica de carboxilato extraída a la cantidad de polímero producido en el reactor en un momento dado, puede estar entre aproximadamente 0,5 ppm y aproximadamente 1.000 ppm, o entre aproximadamente 1 ppm y aproximadamente 400 ppm, o entre aproximadamente 5 ppm y aproximadamente 50 ppm.

50 La sal metálica de carboxilato extraída se puede alimentar a los reactores de polimerización como una disolución o una suspensión. Por ejemplo, la sal metálica de carboxilato extraída se puede mezclar o combinar inicialmente con aceite mineral, formando una suspensión que se puede alimentar al reactor.

La sal metálica de carboxilato extraída y la composición catalítica se pueden inyectar a la vez en el reactor. Por ejemplo, el catalizador puede ser no soportado en una forma líquida, tal como se describe en las patentes de EE.UU. n°s 5.317.036 y 5.693.727 y en la solicitud de patente europea publicada EP-A-0 593 083. El catalizador en forma líquida se puede alimentar con la sal metálica de carboxilato extraída al reactor usando los métodos de inyección descritos, por ejemplo, en la solicitud de patente internacional WO 97/46599.

En algunas realizaciones, se puede poner en contacto un compuesto catalizador con la sal metálica de carboxilato extraída para formar la composición catalítica. Se entiende que ese contacto también se puede referir a combinar, unir, mezclar.

5 La sal metálica de carboxilato extraída puede estar presente en la composición catalítica en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 25% en peso. Dentro de este intervalo, la sal metálica de carboxilato extraída puede estar presente en la composición catalítica en una cantidad mayor que o igual a 0,5%, o mayor que o igual a 1%, o mayor que o igual a 2%, o mayor que o igual a 3%, o mayor que o igual a 4%, o mayor que o igual a 5%, o mayor que o igual a 6%, o mayor que o igual a 7%, o mayor que o igual a 8%, o mayor que o igual a 9%, o mayor que o igual a 10%, en base al peso total de la composición catalítica. También dentro de este intervalo, la sal metálica de carboxilato extraída puede estar presente en la composición catalítica en una cantidad menor que o igual a 20%, o menor que o igual a 15%, o menor que o igual a 10%, en base al peso total de la composición catalítica.

15 En algunas realizaciones, un catalizador de metaloceno, opcionalmente con otro catalizador, se combina, contacta, une, y/o mezcla con la sal metálica de carboxilato extraída. El catalizador puede estar soportado. Las realizaciones pueden incluir formar un catalizador, tal como formar un catalizador soportado, y poner en contacto el catalizador con la sal metálica de carboxilato extraída. En algunas realizaciones, el catalizador soportado se puede formar mediante impregnación a humedad incipiente u otra técnica para depositar el compuesto catalizador sobre el soporte.

20 En algunas realizaciones, el catalizador de metaloceno soportado se hace girar en un tambor con sal metálica de carboxilato extraída durante un período de tiempo de tal modo, que una parte sustancial del catalizador soportado se mezcle/o contacte sustancialmente con la sal metálica de carboxilato extraída. La sal metálica de carboxilato extraída también se puede premezclar con un cocatalizador o activador tal como, un compuesto organometálico, tal como, metilalumoxano o metilalumoxano modificado, antes de ser introducida en el reactor.

25 En algunas realizaciones, la composición catalítica está soportada y puede estar sustancialmente seca, preformada y/o fluida. La composición catalítica soportada preformada se pone en contacto con la sal metálica de carboxilato extraída. La sal metálica de carboxilato extraída puede estar en disolución, emulsión, o suspensión. Esta también puede estar en forma sólida tal como polvo suelto. En otra realización, la sal metálica de carboxilato extraída se pone en contacto con una composición catalítica soportada, por ejemplo, una composición catalítica de metaloceno soportada, en un mezclador giratorio, tal como en un mezclador de volteo, bajo una atmósfera de nitrógeno o en un proceso de mezclado de lecho fluidizado.

30 En algunas realizaciones, el catalizador de metaloceno se pone en contacto con un soporte para formar una composición catalítica soportada. Un activador para el compuesto catalizador se puede poner en contacto con un soporte separado para formar un activador soportado. La sal metálica de carboxilato extraída se puede mezclar luego con el compuesto catalizador soportado o el activador soportado, en cualquier orden, mezclar separadamente, mezclar simultáneamente, o mezclar con uno solo de los catalizadores soportados, o, por ejemplo, el activador soportado antes de mezclar el catalizador separadamente soportado y el activador.

35 Las técnicas de mezclado o contacto pueden implicar cualquier medio mezclador mecánico, por ejemplo, sacudir, agitar, giro por volteo, y rodamiento. Otra técnica contemplada implica el uso de fluidización, por ejemplo, en un recipiente de reactor de lecho fluidizado donde los gases proporcionan el contacto.

40 **Aditivos de continuidad/adyuvantes adicionales**

Además de las sales metálicas de carboxilato extraídas descritas previamente, también puede ser deseable usar uno o más aditivos de continuidad adicionales, por ejemplo, adyuvante para regular los niveles de estática en los reactores. Como se usa en la presente memoria, la expresión "aditivo de continuidad o adyuvante" y "agente de antiensuciamiento" se refiere a compuestos o mezclas de compuestos, tales como sólidos o líquidos, que son útiles en los procedimientos de polimerización en fase gaseosa o en fase líquida para reducir o eliminar el ensuciamiento del reactor, donde "el ensuciamiento" se puede manifestar mediante una serie de fenómenos que incluyen la laminación de las paredes del reactor, obstrucción de las tuberías de entrada y salida, formación de aglomerados de gran tamaño, u otras formas de problemas en el reactor conocidas en la técnica. Para los fines descritos en la presente memoria, las expresiones se pueden usar indistintamente. El aditivo de continuidad se puede usar como una parte de la composición catalítica o introducir directamente en el reactor independientemente de la composición catalítica. En algunas realizaciones, el aditivo de continuidad está soportado sobre el óxido inorgánico de la composición catalítica soportada descrita en la presente memoria.

55 Ejemplos no limitativos de aditivos de continuidad incluyen aminas de ácidos grasos, compuestos de amina hidrocarbonados o etoxilados tales como los descritos como "modificadores de superficie" en la solicitud de patente internacional WO 96/11961; compuestos de carboxilato tales como carboxilatos de arilo y carboxilatos hidrocarbonados de cadena larga, y complejos metálicos de ácidos grasos; alcoholes, éteres, compuestos de sulfato, óxidos metálicos y otros compuestos conocidos en la técnica. Algunos ejemplos específicos de aditivos de continuidad incluyen compuestos orgánicos de 1,2-diéter, óxido de magnesio, ARMOSTAT 310, ATMER 163,

ATMER AS-990, y otros ésteres de glicol, aminas etoxiladas (p. ej., N-bis(2-hidroxietil)octadecilamina), sulfonatos de alquilo, y ésteres de ácidos grasos alcoxlados; STADIS 450 y 425, KEROSTAT CE 4009 y KEROSTAT CE 5009, sales de N-oleil-antranilato de cromo, sales de calcio de un ácido Medialan y di-terc-butilfenol; POLYFLO 130, TOLAD 511 (copolímero de alfa-olefina/acrilonitrilo y poliamina polimérica), EDENOL D32, monooleato de sorbitan, monoestearato de glicerol, toluato de metilo, maleato de dimetilo, fumarato de dimetilo, trietilamina, 3,3-difenil-3-(imidazol-1-il) propino.

En algunas realizaciones, el aditivo de continuidad adicional es una sal metálica de carboxilato como se describe, opcionalmente, con otros compuestos como se describe en esta sección.

Cualquiera de los aditivos de continuidad adicionales mencionados previamente se puede emplear, bien solo o en combinación como un aditivo de continuidad adicional. Por ejemplo, la sal metálica de carboxilato extraída se puede combinar con un agente de control que contiene amina (p. ej., una sal metálica de carboxilato con cualquier miembro de la familia que pertenece a la familia de productos KEMAMINE (disponible en Chemtura Corporation) o ATMER (disponible en ICI Americas Inc.)). Por ejemplo, la sal metálica de carboxilato extraída se puede combinar con agentes antiestáticos tales como aminas grasas, tales como aditivo de cinc KEMAMINE AS 990/2, una mezcla de estearil amina etoxilada y estearato de cinc, o KEMAMINE AS 990/3, una mezcla de estearil amina etoxilada, estearato de cinc y octadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato.

Otros aditivos de continuidad adicionales útiles en las realizaciones dadas a conocer en la presente memoria, son bien conocidos por los expertos en la técnica. Independientemente de cuales aditivos de continuidad adicionales se utilicen, se debe de tener cuidado en seleccionar un aditivo de continuidad adicional apropiado para evitar la introducción de venenos en el reactor. Además, en realizaciones seleccionadas, se debe usar la cantidad más pequeña de los aditivos de continuidad adicionales, necesaria para traer la carga estática en alineación con el intervalo deseado.

Los aditivos de continuidad adicionales se pueden introducir en el reactor como una combinación de dos o más de los aditivos de continuidad adicionales enumerados antes, o una combinación de un aditivo de continuidad adicional y la sal metálica de carboxilato extraída. El o los aditivos de continuidad adicionales se pueden introducir en el reactor en forma de una disolución o una suspensión, tal como una suspensión con un aceite mineral, y se pueden introducir en el reactor como una corriente de alimentación individual o se pueden combinar con otras alimentaciones antes de introducir en el reactor. Por ejemplo, el aditivo de continuidad adicional se puede combinar con el catalizador o suspensión de catalizador, antes de alimentar la mezcla combinada de agente de control de estática y catalizador al reactor.

En algunas realizaciones, los aditivos de continuidad adicionales se pueden introducir en el reactor en una cantidad que varía de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 200 ppmw, o de aproximadamente 2 a aproximadamente 100 ppmw, o de aproximadamente 2 a aproximadamente 50 ppmw, en base a la velocidad de producción del polímero. En algunas realizaciones, los aditivos de continuidad adicionales se pueden introducir en el reactor en una cantidad de aproximadamente 2 ppmw o superior, en base a la velocidad de producción del polímero.

Catalizadores de metaloceno

La composición catalítica puede incluir al menos un componente catalizador de metaloceno. Como se usa en la presente memoria, la expresión "composición catalítica" se puede referir al catalizador, por ejemplo, al catalizador de metaloceno como se describe en la presente memoria, y/o al menos a un cocatalizador referido a veces como un activador, con componentes opcionales, tales como soportes, aditivos, aditivos de continuidad/adyuvantes o depuradores.

El catalizador de metaloceno o componente de metaloceno puede incluir compuestos de tipo "semi-sandwich," (es decir, al menos un ligando) y de tipo "sandwich" (es decir, al menos dos ligandos) que tienen uno o más ligandos Cp (ciclopentadienilo y ligandos isolobal a ciclopentadienilo) unidos a al menos un átomo de metal de Grupo 3 a Grupo 12, y uno o más grupos salientes unidos a al menos un átomo de metal. En lo sucesivo en la presente memoria, estos compuestos serán referidos como "metalocenos" o "componentes catalizadores de metaloceno"

El uno o más componentes catalizadores de metaloceno se representan mediante la fórmula (I):



El átomo metálico "M" y el compuesto catalizador de metaloceno, como se describe a lo largo de esta especificación y reivindicaciones, se puede seleccionar del grupo que consiste en átomos de Grupos 3 a 12 y átomos del Grupo lantánido en una realización; y se puede seleccionar del grupo que consiste en átomos de Grupos 4, 5 y 6 en aún otra realización más particular, y en átomos de Ti, Zr, Hf en aún otra realización más particular, y en átomos de Zr en aún otra realización más particular. Los grupos que se unen al átomo metálico "M" son de tal modo, que los compuestos descritos más adelante en las fórmulas y estructuras sean neutrales, a menos que se indique otra cosa. El o los ligandos de Cp forman al menos un enlace químico con el átomo metálico M para formar el "compuesto catalizador de metaloceno". Los ligandos de Cp se diferencian de los grupos salientes unidos al compuesto catalizador, en que éstos no son altamente susceptibles a las reacciones de sustitución/abstracción.

En algunas realizaciones, M es como se describe antes; cada X está unida químicamente a M; cada grupo de Cp está unido químicamente a M; y n es 0 o un número entero de 1 a 4, o 1, o 2.

Los ligandos representados por Cp^A y Cp^B en la fórmula (I) pueden ser ligandos de ciclopentadienilo o ligandos de isolobal de ciclopentadienilo iguales o diferentes, cualquiera de los dos o ambos, que puedan contener heteroátomos y cualquiera de los dos o ambos, que puedan ser sustituidos por un grupo R. En una realización, Cp^A and Cp^B se seleccionan independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahydroindenilo, fluorenilo, y derivados sustituidos de cada uno.

Independientemente, cada Cp^A y Cp^B de la fórmula (I) puede ser insustituido o sustituido con uno cualquiera o combinación de los grupos sustituyentes R. Ejemplos no limitativos de grupos sustituyentes R como se usan en la estructura (I) incluyen radicales hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo inferior, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, alquilo, alquilo inferior, alquilo sustituido, heteroalquilo, alquenilo, alquenilo inferior, alquenilo sustituido, heteroalquenilo, alquinilo, alquinilo inferior, alquinilo sustituido, heteroalquinilo, alcoxi, alcoxi inferior, ariloxi, hidroxilo, alquiltio, alquiltio inferior, ariltio, tioxi, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, aralquilo, aralquilenilo, alcarilo, alcarileno, haluro, haloalquilo, haloalquenilo, haloalquinilo, heteroalquilo, heterociclo, heteroarilo, grupos que contienen heteroátomo, sililo, borilo, fosfino, fosfina, amino, amina, cicloalquilo, acilo, aroilo, alquiltiol, dialquilamina, alquilamido, alcoxicarbonilo, ariloxicarbonilo, carbomoilo, alquil- y dialquil-carbomoilo, aciloxi, acilamino, aroilamino, y combinaciones de los mismos.

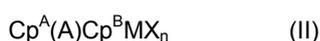
Ejemplos no limitativos de sustituyentes de alquilo R asociados con la fórmula (i) incluyen grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo, fenilo, metilfenilo, y terc-butilfenilo, incluyendo todos sus isómeros, por ejemplo, terc-butilo, isopropilo.

Otros posibles radicales incluyen alquilos y arilos sustituidos tales como, por ejemplo, fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, yodopropilo, bromohexilo, clorobencilo, y radicales organometaloides sustituidos con hidrocarbilo, que incluyen trimetilsililo, trimetilgermilo, metildietilsililo; radicales organometaloides sustituidos con halocarbilo, que incluyen tris(trifluorometil)sililo, metilbis(difluorometil)sililo, bromometildimetilgermilo; y radicales de boro disustituidos que incluyen, por ejemplo, dimetilboro; y radicales de Grupo 15 disustituidos que incluyen dimetilamina, dimetilfosfina, difenilamina, metilfenilfosfina, radicales de Grupo 16 que incluyen metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, metilsulfuro y etilsulfuro. Otros sustituyentes R incluyen olefinas tales como, pero no limitadas a, sustituyentes olefinicamente insaturados que incluyen ligandos terminados en vinilo, por, ejemplo, 3-butenilo, 2-propenilo, 5-hexenilo.

En algunas realizaciones, al menos dos grupos R, tales como dos grupos R adyacentes, se juntan para formar una estructura de anillo que tiene de 3 a 30 átomos seleccionados del grupo que consisten en carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo, silicio, germanio, aluminio, boro y combinaciones de los mismos. También, un grupo sustituyente R tal como 1-butanilo puede formar una asociación de unión con el elemento M.

Cada X en la fórmula (I) se selecciona independientemente del grupo que consiste en: iones halógeno, hidruro, hidrocarbilo, hidrocarbilo inferior, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, alquilo, alquilo inferior, alquilo sustituido, heteroalquilo, alquenilo, alquenilo inferior, alquenilo sustituido, heteroalquenilo, alquinilo, alquinilo inferior, alquinilo sustituido, heteroalquinilo, alcoxi, alcoxi inferior, ariloxi, hidroxilo, alquiltio, alquiltio inferior, ariltio, tioxi, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, aralquilo, aralquilenilo, alcarilo, alcarileno, haluro, haloalquilo, haloalquenilo, haloalquinilo, heteroalquilo, heterociclo, heteroarilo, grupos que contienen heteroátomo, sililo, borilo, fosfino, fosfina, amino, amina, cicloalquilo, acilo, aroilo, alquiltiol, dialquilamina, alquilamido, alcoxicarbonilo, ariloxicarbonilo, carbomoilo, alquil- y dialquil-carbomoilo, aciloxi, acilamino, aroilamino, y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, X se puede seleccionar de alquilo C₁ a C₁₂, alquenilo C₂ a C₁₂, arilo C₆ a C₁₂, alquilarilo C₇ a C₂₀, alcoxi C₁ a C₁₂, ariloxi C₆ a C₁₆, alquilariloxi C₇ a C₁₈, fluoroalquilo C₁ to C₁₂, fluoroarilo C₆ a C₁₂, e hidrocarburo que contiene heteroátomo C₁ a C₁₂, y derivados sustituidos de los mismos. En algunas realizaciones, X se selecciona de hidruro, iones halógeno, alquilo C₁ a C₆, alquenilo C₂ a C₆, alquilarilo C₇ a C₁₈, alcoxi C₁ a C₆, ariloxi C₆ a C₁₄, alquilariloxi C₇ a C₁₆, alquilcarboxilato C₁ a C₆, alquilcarboxilato fluorado C₁ a C₆, arilcarboxilato C₆ a C₁₂, alquilarilcarboxilato C₇ a C₁₈, fluoroalquilo C₁ a C₆, fluoroalquenilo C₂ a C₆, y fluoroalquilarilo C₇ a C₁₈ en aún otra realización más particular; hidruro, cloruro, fluoruro, metilo, fenilo, fenoxi, benzoxi, tosilo, fluorometilo, y fluorofenilo. En algunas realizaciones, X se puede seleccionar de alquilo C₁ a C₁₂, alquenilo C₂ a C₁₂, arilo C₆ a C₁₂, alquilarilo C₇ a C₂₀, alquilo C₁ a C₁₂ sustituido, arilo C₆ a C₁₂ sustituido, alquilarilo C₇ a C₂₀ sustituido y alquilo C₁ a C₁₂ que contiene heteroátomo, arilo C₁ a C₁₂ que contiene heteroátomo y alquilarilo que contiene heteroátomo C₁ a C₁₂. En algunas realizaciones, X se selecciona de cloruro, fluoruro, alquilo C₁ a C₆, alquenilo C₂ a C₆, alquilarilo C₇ a C₁₈, alquilo C₁ to C₆ halogenado, alquenilo C₂ a C₆ halogenado, y alquilarilo C₇ a C₁₈ halogenado. En algunas realizaciones, X se selecciona de fluoruro, metilo, etilo, propilo, fenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, fluorometilo (mono-, di- y trifluorometilo) y fluorofenilo (mono-, di-, tri-, tetra- y pentafluorofenilo).

El compuesto y/o componente catalizador de metaloceno pueden incluir los de la fórmula (I) donde Cp^A y Cp^B están puenteados entre sí por al menos un grupo puente, (A), de tal modo que la estructura esté representada por la fórmula (II):



Estos compuestos puenteados representados por la fórmula (II) se conocen como "metalocenos puenteados." Cp^A, Cp^B, M, X y n son como se define antes en la fórmula (I); y en donde cada ligando de Cp está enlazado químicamente a M, y (A) está enlazado químicamente a cada Cp. Ejemplos no limitativos de grupo puente (A) incluye alquilo divalente, alquilo inferior divalente, alquilo sustituido divalente, heteroalquilo divalente, alqueno divalente, alqueno inferior divalente, alqueno sustituido divalente, heteroalqueno divalente, alquino divalente, alquino inferior divalente, alquino sustituido divalente, heteroalquino divalente, alcoxi divalente, alcoxi inferior divalente, ariloxi divalente, alquiltio inferior divalente, ariltio divalente, arilo divalente, arilo sustituido divalente, heteroarilo divalente, aralquilo divalente, aralqueno divalente, alcarilo divalente, alcarileno divalente, haloalquilo divalente, haloalqueno divalente, haloalquino divalente, heteroalquilo divalente, heterociclo divalente, heteroarilo divalente, grupo que contiene heteroátomo divalente, hidrocarbilo divalente, hidrocarbilo inferior divalente, hidrocarbilo sustituido divalente, heterohidrocarbilo divalente, sililo divalente, borilo divalente, fosfino divalente, fosfina divalente, amino divalente, amina divalente, éter divalente, tioéter divalente. Ejemplos no limitativos adicionales de grupo puente A, incluyen grupos hidrocarbonados divalentes que contienen al menos un átomo de Grupo 13 a 16 tal como, pero no limitado a, un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, aluminio, boro, germanio y estaño y combinaciones de los mismos; en donde, el heteroátomo puede ser también alquilo o arilo C₁ a C₁₂ sustituido para satisfacer la valencia neutra. El grupo puente (A) también puede contener grupos de sustituyentes R como se definió antes para la fórmula (I) que incluyen radicales halógeno y hierro. Ejemplos no limitativos más particulares de grupo puente (A) están representados por alquileo C₁ a C₆, alquileo C₁ a C₆ sustituido, oxígeno, azufre, R'₂C=, R'₂Si=, -Si(R')₂Si(R'₂)-, R'₂Ge=, R'P= (en donde "=" representa dos enlaces químicos), en donde R' se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidruro, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, organometaloide sustituido con hidrocarbilo, organometaloide sustituido con halocarbilo, boro disustituido, átomos de Grupo 15 disustituidos, átomos de Grupo 16 sustituidos, y radical halógeno; y en donde dos o más R' se pueden unir para formar un anillo o sistema de anillo. En algunas realizaciones, el componente catalizador de metaloceno puenteado de la fórmula (II) tiene dos o más grupos puente (A).

Otros ejemplos no limitativos de grupo puente (A) incluyen metileno, etileno, etilideno, propilideno, isopropilideno, difenilmetileno, 1,2-dimetiletileno, 1,2-difeniletileno, 1,1,2,2-tetrametiletileno, dimetilsililo, dietilsililo, metil-etilsililo, trifluorometilbutilsililo, bis(trifluorometil)sililo, di(n-butil)sililo, di(n-propil)sililo, di(i-propil)sililo, di(n-hexil)sililo, dicitclohexilsililo, difenilsililo, ciclohexilfenilsililo, t-butilciclohexilsililo, di(t-butilfenil)sililo, di(p-tolil)sililo y los restos correspondientes, en donde el átomo de Si se reemplaza por un átomo de Ge o C; dimetilsililo, dietilsililo, dimetilgermilo y dietilgermilo.

En algunas realizaciones, el grupo puente (A) también puede ser cíclico, que comprende, por ejemplo de 4 a 10, de 5 a 7 miembros de anillo en una realización más particular. Los miembros de anillo se pueden seleccionar de los elementos mencionados antes, de uno o más de B, C, Si, Ge, N y O en una realización particular. Ejemplos no limitativos de estructuras de anillo que pueden estar presentes como todo o parte del resto puente son ciclobutilideno, ciclopentilideno, ciclohexilideno, cicloheptilideno, ciclooctilideno y los anillos correspondientes, donde uno o más átomos de carbono son reemplazados por al menos uno de Si, Ge, N y O, en particular, Si y Ge. La disposición del enlace entre el anillo y los grupos de Cp puede ser, bien cis-, o trans- o una combinación.

Los grupos puente cíclicos (A) pueden ser saturados o insaturados y/o portan uno o más sustituyentes y/o se fusionan con una o más de otras estructuras de anillo. Si está presente, el uno o más sustituyentes se seleccionan del grupo que consiste en hidrocarbilo (p. ej., alquilo tal como metilo) y halógeno (p. ej., F, Cl) en una realización. El uno o más grupos de Cp con los que pueden estar opcionalmente fusionados los restos puente cíclicos anteriores, pueden ser saturados o insaturados y se seleccionan del grupo que consiste en los que tienen de 4 a 10, más particularmente 5, 6 o 7 miembros de anillo (seleccionado del grupo que consiste en C, N, O y S en una realización particular) tal como, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo y fenilo. Además, estas estructuras de anillo pueden estar ellas mismas fusionadas tal como, por ejemplo, en el caso de un grupo naftilo. Asimismo, estas estructuras de anillo (opcionalmente fusionadas) pueden portar uno o más sustituyentes. Ejemplos ilustrativos no limitativos de estos sustituyentes son grupos hidrocarbilo (particularmente alquilo) y átomos de halógeno.

Los ligandos Cp^A y Cp^B de la fórmula (I) y (II) son diferentes entre sí en una realización, e iguales en otra realización.

En aún otro aspecto, los componentes catalizadores de metaloceno incluyen compuestos de metaloceno mono-ligando (p. ej., componentes catalizadores de mono ciclopentadienilo) como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente internacional WO 93/08221, que se incorpora en la presente memoria como referencia.

En aún otro aspecto, el al menos un componente catalizador de metaloceno es un metaloceno de tipo "semi-sandwich" sin puentear, representado por la fórmula (III):



en donde Cp^A se define como para los grupos Cp en (I) y es un ligando que está enlazado a M; cada Q está unida químicamente a M; Q está también unida a Cp^A en una realización; X es un grupo saliente como se describió antes en (I); n varía de 0 a 3, y es 1 o 2 en una realización; q varía de 0 a 3, y es 1 o 2 en una realización; En una

realización, Cp^A se selecciona del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo, la versión sustituida de los mismos, y combinaciones de los mismos.

- En la fórmula (III), Q se selecciona del grupo que consiste en ROO^- , RO^- , $R(O)^-$, $-NR^-$, $-CR_2^-$, $-S^-$, $-NR_2$, $-CR_3$, $-SR$, $-SiR_3$, $-PR_2$, $-H$, y grupos arilo sustituidos e insustituidos, en donde R se selecciona del grupo que consiste en hidrocarbilo, hidrocarbilo inferior, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, alquilo, alquilo inferior, alquilo sustituido, heteroalquilo, alquenilo, alquenilo inferior, alquenilo sustituido, heteroalquenilo, alquinilo, alquinilo inferior, alquinilo sustituido, heteroalquinilo, alcoxi, alcoxi inferior, ariloxi, hidroxilo, alquiltio, alquiltio inferior, ariltio, tioxo, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, aralquilo, aralquilenilo, alcarilo, alcarileno, haluro, haloalquilo, haloalquenilo, haloalquinilo, heteroalquilo, heterociclo, heteroarilo, grupos que contienen heteroátomo, sililo, borilo, fosfino, fosfina, amino, amina, cicloalquilo, acilo, aroilo, alquiltiol, dialquilamina, alquilamido, alcocarbonilo, ariloxycarbonilo, carbomoilo, alquil- y dialquil-carbomoilo, aciloxi, acilamino, aroilamino, y combinaciones de los mismos. Alternativamente, R se selecciona de alquilo C_1 a C_6 , arilo C_6 a C_{12} , alquilamina C_1 a C_6 , alquilarilamina C_6 a C_{12} , alcoxi C_1 a C_6 , ariloxi C_6 a C_{12} , y similares. Ejemplos no limitativos de Q incluyen restos carboxilatos C_1 a C_{12} , carboxilato C_1 a C_{12} (p. ej., pivalato), alilo C_2 a C_{20} , y heteroalilo C_2 a C_{20} .
- 15 Descritos de otra manera antes, los metallocenos de tipo "semi-sandwich" se pueden describir como en la fórmula (II), tal como se describe, por ejemplo, en la patente de EE.UU. 6.069.213:



en donde M, Cp^A , X y n son como se definió antes;

- Q_2GZ forma una unidad de ligando polidentado (p. ej., pivalato), en donde al menos uno de los grupos Q forman un enlace con M, y se define de tal modo que cada Q se selecciona independientemente del grupo que consiste en $-O^-$, $-NR^-$, $-CR_2^-$ y $-S^-$; G es bien carbono o silicio; y Z se selecciona del grupo que consiste en R, $-OR$, $-NR_2$, $-CR_3$, $-SR$, $-SiR_3$, $-PR_2$, e hidruro, siempre que cuando Q sea $-NR^-$, luego Z se seleccione del grupo que consiste en $-OR$, $-NR_2$, $-SR$, $-SiR_3$, $-PR_2$; y siempre que la valencia neutra para Q esté satisfecha por Z; y en donde cada R, se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrocarbilo, hidrocarbilo inferior, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, alquilo, alquilo inferior, alquilo sustituido, heteroalquilo, alquenilo, alquenilo inferior, alquenilo sustituido, heteroalquenilo, alquinilo, alquinilo inferior, alquinilo sustituido, heteroalquinilo, alcoxi, alcoxi inferior, ariloxi, hidroxilo, alquiltio, alquiltio inferior, ariltio, tioxo, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, aralquilo, aralquilenilo, alcarilo, alcarileno, haluro, haloalquilo, haloalquenilo, haloalquinilo, heteroalquilo, heterociclo, heteroarilo, grupos que contienen heteroátomo, sililo, borilo, fosfino, fosfina, amino, amina, cicloalquilo, acilo, aroilo, alquiltiol, dialquilamina, alquilamido, alcocarbonilo, ariloxycarbonilo, carbomoilo, alquil- y dialquil-carbomoilo, aciloxi, acilamino, aroilamino, y combinaciones de los mismos.

- En algunas realizaciones, R se selecciona del grupo que consiste en grupos C_1 a C_{10} que contienen heteroátomo, alquilo C_1 a C_{10} , arilo C_6 a C_{12} , alquilarilo C_6 a C_{12} , alcoxi C_1 a C_{10} , y ariloxi C_6 a C_{12} ; n es 1 o 2; T es un grupo puente seleccionado del grupo que consiste en alquilenilo C_1 a C_{10} , arileno C_6 a C_{12} y grupos C_1 a C_{10} que contienen heteroátomo, y grupos C_6 a C_{12} heterocíclicos; en donde cada grupo T puentea grupos " $Cp^A M(Q_2GZ)X_n$ " adyacentes, y se enlaza químicamente a los grupos Cp^A ; y m es un número entero de 1 a 7 o de 2 a 6.

- Como se describió antes para (A) en la estructura (II), se puede seleccionar del grupo que consiste en un enlace químico, $-O^-$, $-S^-$, $-SO_2^-$, $-NR^-$, $=SiR_2$, $=GeR_2$, $=SnR_2$, $-R_2SiSiR_2^-$, $RP=$, alquilenilo C_1 a C_{12} , alquilenilo C_1 a C_{12} sustituido, hidrocarburo cíclico C_4 a C_{12} divalente y grupos arilo sustituidos e insustituidos en una realización; y se selecciona del grupo que consiste en hidrocarburos cíclicos C_5 a C_8 , $-CH_2CH_2^-$, $=CR_2$ y $=SiR_2$ en una realización más particular; en donde R se selecciona del grupo que consiste en alquilo, cicloalquilo, arilo, alcoxi, fluorenilo, e hidrocarburo que contiene heteroátomo en una realización; y R se selecciona del grupo que consiste en alquilo C_1 a C_6 , fenilo sustituido, fenilo, y alcoxi C_1 a C_6 en una realización más particular; y R se selecciona del grupo que consiste en metoxi, metilo, fenoxi, y fenilo en aún otra realización más particular; en donde A puede estar ausente en aún otra realización, en cuyo caso cada R^* se define como para R^1-R^{13} ; cada X es como se describió antes en (I); n es un número entero de 0 a 4, y de 1 a 3 en otra realización, y 1 o 2 en aún otra realización; y R^1 a R^{13} se seleccionan independientemente: del grupo que consiste en radicales hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo inferior, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, alquilo, alquilo inferior, alquilo sustituido, heteroalquilo, alquenilo, alquenilo inferior, alquenilo sustituido, heteroalquenilo, alquinilo, alquinilo inferior, alquinilo sustituido, heteroalquinilo, alcoxi, alcoxi inferior, ariloxi, hidroxilo, alquiltio, alquiltio inferior, ariltio, tioxo, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, aralquilo, aralquilenilo, alcarilo, alcarileno, haluro, haloalquilo, haloalquenilo, haloalquinilo, heteroalquilo, heterociclo, heteroarilo, grupos que contienen heteroátomo, sililo, borilo, fosfino, fosfina, amino, amina, cicloalquilo, acilo, aroilo, alquiltiol, dialquilamina, alquilamido, alcocarbonilo, ariloxycarbonilo, carbomoilo, alquil- y dialquil-carbomoilo, aciloxi, acilamino, aroilamino, hasta R^{13} también se pueden seleccionar independientemente de alquilo C_1 a C_{12} , alquenilo C_2 a C_{12} , arilo C_6 a C_{12} , alquilarilo C_7 a C_{20} , alcoxi C_1 a C_{12} , fluoroalquilo C_1 a C_{12} , fluorarilo C_6 a C_{12} , e hidrocarburo que contiene heteroátomo C_1 a C_{12} y derivados sustituidos de los mismos en una realización; se selecciona del grupo que consiste en radical hidrógeno, radical flúor, radical cloro, radical bromo, alquilo C_1 a C_6 , alquenilo C_2 a C_6 , alquilarilo C_7 a C_{18} , fluoroalquilo C_1 to C_6 , fluoroalquenilo C_2 a C_6 , fluoroalquilarilo C_7 a C_{18} en una realización más particular; y radical hidrógeno, radical flúor, radical cloro, grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-

butilo, hexilo, fenilo, 2,6-di-metilfenilo, y 4-terc-butilfenilo en aún otra realización particular; en donde los grupos R adyacentes pueden formar un anillo saturado, parcialmente saturado o completamente saturado.

Está contemplado que los componentes catalizadores de metaloceno descritos antes, incluyan sus isómeros estructurales u ópticos o enantioméricos (mezcla racémica), y puede ser un enantiómero puro en una realización.

- 5 Como se usa en la presente memoria, un único componente catalizador de metaloceno asimétricamente sustituido puenteado, que tiene un isómero racémico y/o meso no constituye en sí mismo, al menos dos componentes catalizadores de metaloceno puenteados diferentes.

10 El "compuesto catalizador de metaloceno", también referido en la presente memoria como el "componente catalizador de metaloceno" puede comprender cualquier combinación de cualquier "realización" descrita en la presente memoria.

15 Otros metalocenos adecuados incluyen, pero no se limitan a, los descritos en las patentes de EE.UU. n°s 7.179.876, 7.169.864, 7.157.531, 7.129.302, 6.995.109, 6.958.306, 6.884.748, 6.689.847, 6.309.997, 6.265.338, la solicitud de patente de EE.UU. publicada n° 2007/0055028, y la solicitud de patente de EE.UU. publicada n° 2006/019925, y las solicitudes PCT de patente internacional publicadas n°s WO 97/22635, WO 00/699/22, WO 01/30860, WO 01/30861, WO 02/46246, WO 02/50088, WO 04/026921, WO 06/019494, y WO 2010/039948.

Catalizadores y catalizadores mixtos convencionales

La composición catalítica puede incluir uno o más catalizadores de metaloceno como se describió antes y/u otros catalizadores de poliolefina convencionales, así como catalizadores que contienen átomos de Grupo 15 descritos, a continuación.

20 Los catalizadores "que contienen átomos de Grupo 15" pueden incluir complejos de átomos de Grupos 3 a 12, en donde el átomo de metal es un coordinado de 2 a 8, el resto o restos coordinantes incluyen al menos dos átomos de Grupo 15, y hasta cuatro átomos de Grupo 15. Por ejemplo, el componente catalizador que contiene Grupo 15 puede ser un complejo de un metal de Grupo 4 y de uno a cuatro ligandos de tal modo, que el metal de Grupo 4 sea al menos coordinado 2, el resto o restos coordinantes incluyen al menos dos nitrógenos. Los compuestos que
25 contienen el Grupo 15 representativos se dan a conocer, por ejemplo, en la solicitud de patente internacional WO99/01460, solicitud de patente europea EPA10893454, patentes de EE.UU. n°s 5,318.935, 5.889.128, solicitudes de patente de EE.UU. 6.333.389B2, y 6.271.325B1.

30 En una realización, los componentes catalizadores que contienen Grupo 15 pueden incluir complejos imino-fenol de Grupo 4, complejos bis(amida) de Grupo 4, y complejos piridil-amida de Grupo 4 que son activos hacia la polimerización de olefinas en cualquier medida. En una realización posible, el componente catalizador que contiene Grupo 15 pueden incluir un compuesto bisamida tal como [(2,3,4,5,6 Me5C6)NCH2CH2]2NHZrBz2 (de Boulder Chemical).

Activadores y métodos de activación para compuestos catalizadores

35 Las realizaciones de las composiciones catalíticas además pueden comprender un activador. Un "activador," como se usa en la presente memoria, se define en un sentido amplio como cualquier combinación de reactivos que aumentan la velocidad a la que el compuesto de metal de transición oligomeriza o polimeriza monómeros insaturados, tal como olefinas.

40 En algunas realizaciones, el activador es una base de Lewis, tal como, por ejemplo, dietil éter, dimetil éter, etanol, o metanol. Otros activadores que se pueden usar incluyen los descritos en la solicitud de patente internacional WO98/07515tal como tris (2,2',2"-nonafluorobifenil)fluoroaluminato.

45 Se pueden usar combinaciones de activadores. Se pueden usar, por ejemplo, alumoxanos y activadores ionizantes en combinaciones véase, por ejemplo, la solicitud de patente europea EP-B1 0 573 120, las solicitudes de patente internacional WO 94/07928 y WO 95/14044 y las patentes de EE.UU. n°s 5.153.157 y 5.453.410. La solicitud de patente internacional WO 98/09996 describe compuestos catalizadores de metaloceno activadores con percloratos, periodatos y yodatos incluyendo sus hidratos. Las solicitudes de patente internacional WO 98/30602 y WO 98/30603 describen el uso de (2,2'-bisfenil-ditrimetilsilicato) de litio. 4THF como un activador para un compuesto catalizador de metaloceno. La patente internacional WO 99/18135 describe el uso de activadores de organo-boro-aluminio. La solicitud de patente europea EP-B1-0 781 299 describe el uso de una sal de sililo en combinación con el anión compatible no coordinante. La patente internacional WO 2007/024773 sugiere el uso de activador-soportes
50 que puede comprender un óxido sólido tratado químicamente, mineral de arcilla, mineral de silicato, o cualquier combinación de las mismas. También, los métodos de activación tal como el uso de radiación (véase la solicitud de patente europea EP-B1-0 615 981), oxidación electroquímica, y similares, también se contemplan como métodos de activación para los fines de volver el compuesto catalizador de metaloceno neutro o precursor en un catión de metaloceno capaz de polimerizar poliolefinas. Otros activadores o métodos para activar el compuesto catalizador de
55 metaloceno se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. n°s 5.849.852, 5.859.653 y 5.869.723 y en la solicitud PCT de patente internacional WO 98/32775.

En algunas realizaciones, los alumoxanos se pueden utilizar como un activador en la composición catalítica. Los alumoxanos son generalmente compuestos oligoméricos que contienen subunidades de --Al(R)--O--, donde R es un grupo alquilo. Los ejemplos de alumoxanos incluyen metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado (MMAO), etilalumoxano e isobutilalumoxano. Los alquilalumoxanos y los alquilalumoxanos modificados son adecuados como activadores catalíticos, particularmente cuando el ligando abstractable es un haluro. También, se pueden usar mezclas de diferentes alumoxanos y alumoxanos modificados. Para descripciones adicionales, véanse las patentes de EE.UU. n^os 4.665.208, 4.952.540, 5.041.584, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031 y las solicitudes de patente europea EP 0 561 476 A1, EP 0 279 586 B1, EP 0 516 476 A, EP 0 594 218 A1 y patente internacional WO 94/10180.

Los alumoxanos se pueden producir por la hidrólisis del compuesto de trialquilaluminio respectivo. Los MMAO se pueden producir por la hidrólisis del compuesto de trimetilaluminio y un trialquilaluminio superior tal como trisobutilaluminio. Los compuestos MMAO son generalmente más solubles en disolventes alifáticos y más estables durante el almacenamiento. Existe una variedad de métodos para preparar alumoxano y alumoxanos modificados, ejemplos no limitativos de los cuales, se describe, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. n^os 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031, 5.391.793, 5.391.529, 5.693.838, 5.731.253, 5.731.451, 5.744.656, 5.847.177, 5.854.166, 5.856.256 y 5.939.346 y en las solicitudes de patente europea publicadas EP-A-0 561 476, EP-B1-0 279 586, EP-A-0 594-218 y EP-B1-0 586 665, y la solicitudes de patente internacional WO 94/10180 y WO 99/15534. En una realización, se puede usar un metilalumoxano visualmente transparente. Se puede filtrar un alumoxano turbio o gelificado para producir una disolución transparente o se puede decantar un alumoxano transparente a partir de la disolución turbia. Otro alumoxano es un cocatalizador metilalumoxano modificado (MMAO) tipo 3A (comercialmente disponible en Akzo Chemicals, Inc., bajo el nombre comercial metilalumoxano modificado tipo 3A, dado a conocer en la patente de EE.UU. n^o 5.041.584).

En algunas realizaciones, se puede usar un activador ionizante o estequiométrico, neutro o iónico, tal como tri (n-butil) amonio tetraquis (pentafluorofenil) boro, un precursor metaloide de trisperfluorofenil boro o un precursor metaloide de trisperfluoronaftil boro, aniones de heteroborano polihalogenados (véase, por ejemplo, la patente internacional WO 98/43983), ácido bórico (véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. n^o 5.942.459) o combinaciones de los mismos. Los activadores neutros o iónicos se pueden usar solos o en combinación con activadores de alumoxano o alumoxano modificado.

Ejemplos de activadores estequiométricos neutros pueden incluir boro, telurio, aluminio galio e indio trisustituídos o mezclas de los mismos. Los tres grupos de sustituyentes se pueden seleccionar cada uno independientemente de los grupos alquilo, alquenoilo, halógeno, alquil sustituido, arilo, arilhaluro, alcoxi y haluro. En realizaciones, los tres grupos de sustituyentes se pueden seleccionar independientemente del grupo de compuestos de halógeno, arilo mono o multicíclico (incluyendo halosustituido), alquilo, y alquenoilo, y mezclas de los mismos; en una clase de realizaciones, son grupos alquenoilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, grupos alcoxi que tienen de 1 to 20 átomos de carbono y grupos arilo que tienen de 3 to 20 átomos de carbono (incluyendo arilo sustituido). Alternativamente, los tres grupos son alquilo que tienen de 1 a 4 grupos carbono, fenilo, naftilo o mezclas de los mismos. En otras realizaciones los tres grupos son halogenados, en una realización grupos arilo fluorados. En aún otras realizaciones ilustrativas, el activador estequiométrico neutro es trisperfluorofenil boro o trisperfluoronaftil boro.

Los compuestos de activador estequiométrico iónico puede contener un protón activo, o algunos otros cationes asociados con, pero no coordinados o sólo débilmente coordinados al ion remanente del compuesto ionizante. Estos compuestos se describen, por ejemplo, en las solicitudes de patente europea publicadas EP-A-0 570 982, EP-A-0 520 732, EP-A-0 495 375, EP-B1-0 500 944, EP-A-0 277 003 y EP-A-0 277 004, y en las patentes de EE.UU. n^os 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197, 5.241.025, 5.384.299 y 5.502.124.

Métodos para soportar compuestos catalizadores /activadores

Los compuestos catalizadores descritos antes se pueden combinar con uno o más soportes, usando uno de los métodos de soporte bien conocido en la técnica, como se describe más adelante. Por ejemplo, el compuesto catalizador se puede usar de una forma soportada, tal como, depositada sobre, contactada con, o incorporada dentro, adsorbida o absorbida en, o sobre el soporte.

Como se usa en la presente memoria, el término "soporte" se refiere a compuestos que comprenden óxidos y cloruros de Grupos 2, 3, 4, 5, 13 y 14. Los soportes adecuados incluyen, por ejemplo, sílice, magnesia, titania, circonia, montmorillonita, filosilicato, alúmina, sílice-alúmina, sílice-cromo, sílice-titania, cloruro de magnesio, grafito, magnesia, titania, circonia, montmorillonita, y filosilicato.

El soporte puede poseer un tamaño medio de partículas en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 50 µm, o de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 µm, o de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 µm.

El soporte puede tener un tamaño medio de poros en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 1.000 Å, o de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 Å, o de 75 a aproximadamente 350 Å. En algunas realizaciones, el tamaño medio de poros es de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 µm.

5 El soporte puede tener una superficie específica en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 700 m²/g, o de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 m²/g, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 m²/g.

El soporte puede tener un volumen de poros en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0 cc/g, o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,5 cc/g, o de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3,0 cc/g.

10 El soporte puede tener un tamaño medio de partículas en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 500 µm, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 µm, o de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 µm.

15 El soporte, tal como un óxido inorgánico, puede tener una superficie específica en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 700 m²/g, un volumen de poros en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0 cc/g, y un tamaño medio de partículas en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 500 µm. Alternativamente, el soporte puede tener una superficie específica en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 m²/g, un volumen de poros de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,5 cc/g, y un tamaño medio de partículas de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 µm. En algunas realizaciones, la superficie específica del soporte está en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 m²/g, y el soporte tiene un volumen de poros de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3,0 cc/g, y un tamaño medio de partículas de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 µm.

20 Los compuestos catalíticos pueden estar soportados sobre el mismo o distinto soporte junto con un activador, o el activador se puede usar de una forma no soportada, o se puede depositar sobre un soporte diferente al compuesto catalizador soportado.

25 Existen otros métodos diversos en la técnica para soportar un compuesto catalizador de polimerización. Por ejemplo, el compuesto catalizador puede contener un ligando enlazado a un polímero, como se describe, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. n°s 5.473.202 y 5.770.755; El catalizador se puede secar por pulverización como se describe, por ejemplo, en la patente de EE.UU. n° 5.648.310; el soporte usado con el catalizador puede ser funcionalizado, como se describe en la solicitud de patente europea publicada EP-A-0 802 203, o al menos un sustituyente o grupo saliente se selecciona, como se describe en la patente de EE.UU. n° 5.688.880.

30 En algunas realizaciones, la impregnación a humedad incipiente se puede usar para combinar los compuestos catalíticos con uno o más materiales de soporte. La impregnación a humedad incipiente puede dar como resultado composiciones catalíticas con una productividad catalítica aumentada, si se compara con otras técnicas para la preparación de catalizadores.

35 La impregnación a humedad incipiente puede incluir, disolver uno o más componentes de la composición catalítica (p. ej., el compuesto catalizador, el activador, etc.) en un disolvente. El volumen de la mezcla del uno o más componentes catalíticos puede variar dependiendo, por ejemplo, de la composición catalítica particular que se está produciendo. Para impregnar el soporte con el uno o más componentes catalíticos, la mezcla se puede luego combinar con el soporte según las presentes realizaciones. Un factor de particular importancia en la impregnación es el volumen de poros del soporte. En particular, el volumen de la mezcla del uno o más componentes catalíticos, debería ser suficiente para llenar el volumen de poros del soporte sin formar una suspensión de la mezcla y el soporte. En una realización, el volumen de la mezcla no excede aproximadamente 120% del volumen de poros del soporte, no excede aproximadamente 110% del volumen de poros del soporte, no excede aproximadamente 105% del volumen de poros del soporte. En algunas realizaciones, el volumen de la mezcla es sustancialmente el mismo que el volumen de poros del soporte.

45 Después, el disolvente se puede retirar de los poros impregnados del soporte. Por ejemplo, el disolvente se puede retirar del soporte calentado y/o mediante vacío. En algunas realizaciones, la presión positiva para el vacío puede ser inducida por un gas inerte, tal como nitrógeno. Se debe de entender, que el calentamiento del soporte impregnado se debería de controlar para reducir y/o prevenir la aglomeración indeseada de las partículas del catalizador y/o reticulación de cualquier activador que se pueda usar.

50 Los disolventes para usar en la impregnación a humedad incipiente pueden incluir, por ejemplo, disolventes en los que el catalizador metaloceno y/o el activador sean al menos parcialmente solubles. Ejemplos no limitativos de disolventes adecuados incluyen hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos aromáticos halogenados, éteres, éteres cíclicos o ésteres. Ejemplos específicos de disolventes adecuados pueden incluir THF (tetrahidrofurano), diclorometano, pentano, ciclopentano, hexano, ciclohexano, benceno, tolueno, dietil éter, di-n-butil éter, 1,4-dioxano, y combinaciones de los mismos.

55

Procedimientos de polimerización

- Las realizaciones de los procedimientos de polimerización pueden incluir la polimerización de olefinas, en presencia de un compuesto catalizador de metaloceno y una sal metálica de carboxilato extraída. Los procedimientos de polimerización pueden incluir procedimientos en disolución, fase gaseosa, fase de suspensión, a alta presión, o una combinación de los mismos. En realizaciones ilustrativas, se proporciona una polimerización en fase gaseosa o en fase de suspensión de una o más olefinas, siendo al menos una etileno o propileno.
- Los catalizadores y composiciones de catalizadores descritos antes, pueden ser adecuados para usar en cualquier procedimiento de prepolimerización y/o polimerización en un amplio intervalo de temperaturas y presiones. Las temperaturas, por ejemplo, pueden estar en el intervalo de aproximadamente 60°C a aproximadamente 280°C, o de aproximadamente 50°C a aproximadamente 200°C, o de aproximadamente 60°C a aproximadamente 120°C, o de aproximadamente 70°C a aproximadamente 100°C, o de aproximadamente 80°C a aproximadamente 95°C, en donde un intervalo de temperaturas deseable puede incluir cualquier combinación de cualquier límite superior con cualquier límite inferior descrito en la presente memoria.
- El uno o más monómeros de olefina usados en el procedimiento de polimerización pueden tener de 2 a 30 átomos de carbono, o de 2 a 12 átomos de carbono, o de 2 a 8 átomos de carbono. Por ejemplo, el procedimiento de polimerización puede usar dos o más olefinas o comonómeros tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno.
- Se puede producir un copolímero de etileno en el procedimiento de polimerización, en donde el etileno se polimeriza con un comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 15 átomos de carbono, o de 4 a 12 átomos de carbono, o de 4 a 8 átomos de carbono.
- Por regla general, en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa se emplea un ciclo continuo, donde en una parte del ciclo de un sistema de reactor, una corriente de gas de ciclo, conocida de otro modo como corriente de reciclado o medio fluidizante, se calienta en el reactor mediante el calor de la polimerización. Este calor se retira de la composición de reciclado en otra parte del ciclo, mediante un sistema refrigerante externo al reactor. Generalmente, en un procedimiento de lecho fluidizado gaseoso para producir polímeros, se hace circular continuamente una corriente gaseosa que contiene uno o más monómeros, a través de un lecho fluidizado en presencia de un catalizador bajo condiciones reactivas. La corriente gaseosa se retira del lecho fluidizado y se recicla de vuelta al reactor. Simultáneamente, se retira el producto polimérico del reactor y se introduce monómero de nueva aportación para reemplazar el monómero polimerizado. Véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. n.ºs 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.
- La presión del reactor en un procedimiento en fase gaseosa puede variar, por ejemplo, desde la presión atmosférica a aproximadamente 4.140 kPa (600 psig), o de aproximadamente 690 kPa (100 psig) a aproximadamente 3.448 kPa (500 psig), o de aproximadamente 1.379 kPa (200 psig) a aproximadamente 2.759 kPa (400 psig), o de aproximadamente 1.724 kPa (250 psig) a aproximadamente 2.414 kPa (350 psig).
- La temperatura del reactor en el procedimiento en fase gaseosa puede variar, por ejemplo, desde aproximadamente 30°C a aproximadamente 120°C, o de aproximadamente 60°C a aproximadamente 115°C, o de aproximadamente 70°C a aproximadamente 110°C, o de aproximadamente 70°C a aproximadamente 95°C.
- Otros procedimientos en fase gaseosa contemplados incluyen los descritos en las patentes de EE.UU. n.ºs 5.627.242, 5.665.818 y 5.677.375, y en las solicitudes de patente europea publicadas EP-A-0 794 200, EP-A-0 802 202, EP-A2 0 891 990 y EP-B-634 421.
- Un procedimiento de polimerización en suspensión usa generalmente presiones en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 atmósferas e incluso mayores y temperaturas en el intervalo de 0°C a aproximadamente 120°C. En una polimerización en suspensión, se forma un polímero en partículas en suspensión de sólidos, en un medio diluyente de polimerización líquido al que se añade etileno y comonómeros y con frecuencia hidrógeno junto con catalizador. La suspensión que incluye el diluyente se retira de forma intermitente o continua del reactor, donde los componentes volátiles se separan del polímero y se reciclan opcionalmente después de una destilación, al reactor. El diluyente líquido empleado en el medio de polimerización es típicamente un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, preferiblemente un alcano ramificado. El medio empleado debe de ser líquido bajo condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando se usa un medio de propano, el procedimiento debe funcionar por encima de la temperatura y presión críticas del diluyente de reacción. En una realización, se emplea un medio de hexano o uno de isobutano. Ejemplos de procedimiento de polimerización en fase de disolución o de suspensión incluyen los descritos en las patentes de EE.UU. n.ºs 3.248.179, 4.613.484, 4.271.060, 5.001.205, 5.236.998 y 5.589.555.

Los polímeros producidos mediante los procedimientos descritos en la presente memoria, se pueden usar en una amplia variedad de productos y aplicaciones de uso final. Los polímeros producidos pueden incluir, pero no se limitan a, polietileno lineal de baja densidad, polietilenos de baja densidad, y polietilenos de alta densidad.

5 Los polímeros pueden tener una densidad, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 0,86 g/cm³ a aproximadamente 0,97 g/cm³, o en el intervalo de aproximadamente 0,88 g/cm³ a aproximadamente 0,965 g/cm³, o en el intervalo de aproximadamente 0,900 g/cm³ a aproximadamente 0,96 g/cm³.

Los polímeros pueden tener una distribución de pesos moleculares (un peso molecular medio ponderal a un peso molecular medio numérico (Mw/Mn)), por ejemplo, mayor que 1,5 a aproximadamente 15, o mayor que 2 a aproximadamente 10, o mayor que a aproximadamente 2,2 a menor que aproximadamente 8.

10 Los polímeros pueden tener un índice de fluidez en masa fundida (MI) o (I2), como se mide según la norma ASTM-D-1238-E (190/2,16), por ejemplo, en el intervalo de 0,01 dg/min a 1.000 dg/min, o de aproximadamente 0,01 dg/min a aproximadamente 100 dg/min, o de aproximadamente 0,1 dg/min a aproximadamente 100 dg/min.

15 Los polímeros pueden tener una relación de fluidez en masa fundida (I21/I2) (I21 se mide según la norma ASTM-D-1238-F, [190/21,6]), por ejemplo, de aproximadamente 5 a 300 en, o de aproximadamente 10 a menos de 250, o de 15 a 200, o de 20 a 180.

Los polímeros producidos mediante los procedimientos descritos en la presente memoria y mezclas de estos polímeros con otros polímeros, pueden ser útiles en estas operaciones formadoras, tales como extrusión y coextrusión de película, tubería, lámina, así como moldeo por soplado, moldeo por inyección y moldeo por rotación.

Ejemplos

20 Los siguientes ejemplos se presentan para proporcionar a los expertos en la técnica, una completa divulgación y descripción de cómo formar y usar los compuestos de la invención, y no se pretende que limiten el alcance de lo que los inventores consideran su invención.

Los siguientes compuestos catalíticos y aditivos de continuidad se usaron en los ejemplos.

Aditivo de continuidad 1

25 El aditivo de continuidad 1 ("CA-1") fue una mezcla de hidroxietil estearilamina (25-50% en peso) y una sal metálica de carboxilato (50-75% en peso). La sal metálica de carboxilato fue un estearato de aluminio, disponible en Chemtura Corporation, Memphis, TN. El estearato de aluminio tenía un contenido en cenizas de aproximadamente 11-12% en peso, un contenido en humedad de aproximadamente 0,5% en peso, y un contenido de ácido graso libre de aproximadamente 3-4% en peso. El CA-1 se usó como una suspensión en aceite mineral.

30 Aditivo de continuidad 2

El aditivo de continuidad 2 ("CA-2") fue una sal metálica de carboxilato preparada a través de extracción con acetona. El estearato de aluminio se extrajo con acetona, combinando el estearato de aluminio y la acetona con agitación. La acetona tenía una constante dieléctrica de 20,70 medida a 25°C. La relación en peso de acetona a estearato de aluminio fue de aproximadamente 6:1. Después de la combinación, la acetona se extrajo, y el estearato de aluminio se secó, tamizó, y pesó para determinar la cantidad de material retirado a través de la extracción. En esta extracción, se retiraron 3-4% en peso de solubles a través de la extracción. El CA-2 se usó como una suspensión en aceite mineral.

Aditivo de continuidad 3

40 El aditivo de continuidad 3 ("CA-3") fue una sal metálica de carboxilato preparada a través de extracción con acetona. El estearato de aluminio se extrajo con metanol, combinando el estearato de aluminio y el metanol con agitación. El metanol tenía una constante dieléctrica de 32,63 medida a 25 °C. La relación en peso de metanol a estearato de aluminio fue de aproximadamente 6:1. Después de la combinación, el metanol se retiró, y el estearato de aluminio extraído se secó, tamizó, y pesó para determinar la cantidad de material retirado a través de la extracción. En esta extracción, se retiraron 4-6% en peso de solubles a través de la extracción. El CA-3 se usó como una suspensión en aceite mineral.

Catalizador A

50 El compuesto catalizador de metalloceno en el Catalizador A, fue un metalloceno de bis(n-propil-ciclopentadienil)hafniodimetilo ((n-propil Cp)₂HfMe₂) disponible en Boulder Scientific Company, USA. El compuesto catalizador estaba soportado sobre sílice calidad ES757 deshidratada en aire a 875°C, que tenía aproximadamente 0,4 por ciento en peso de pérdida de agua por ignición (LOI, del inglés loss on Ignition). LOI se mide determinando la pérdida de peso del material de soporte que ha sido calentado y mantenido a una temperatura de aproximadamente 1.000° C durante aproximadamente 22 horas. La sílice ES757 tiene un tamaño medio de partículas de 25 micrómetros y está disponible en PQ Corporation.

La primera etapa en la fabricación del catalizador de tipo metaloceno previamente mencionado, implica formar una disolución de precursor. Se introdujo 1 kg (2,2 lb) de tolueno rociado y seco en un reactor agitado, tras lo cual se añadió 1,06 kg (2,34 lb) de un metilaluminoxano (MAO) de 30 por ciento en peso en tolueno (disponible en Albemarle, Baton Rouge, LA). Se introdujeron 93 g (0,205 lb) de una disolución de tolueno de 24,7 por ciento en peso del compuesto catalizador (n-propil Cp)₂HfMe₂ y se introdujeron 0,1 kg (0,22 lb) de tolueno adicional en el reactor. A continuación, la disolución de precursor se agitó a 21,1°C durante una hora.

Mientras se agitaba la disolución de precursor anterior, se añadieron lentamente 0,85 kg (1,87 lb) de un vehículo de sílice deshidratada a 875°C a la disolución de precursor y la mezcla se agitó a 21,1°C. Los contenidos del reactor se mezclaron luego durante 60 minutos mientras se calentaban a 75°C. Después, se aplicó un vacío y la mezcla de catalizador de polimerización se secó hasta formar un polvo fluido suelto. El peso final del catalizador de polimerización fue de 1,2 kg (2,65 lb) y tenía un porcentaje en peso de Zr de 0,8 y un porcentaje en peso de Al de 12,0.

Catalizador B

El Catalizador B, fue un compuesto catalizador de metaloceno de ligando voluminoso puenteado, que había sido formulado con estearato de aluminio como parte de la composición catalítica. El catalizador de tipo metaloceno de ligando voluminoso puenteado usado, fue un metaloceno de dicloruro de dimetilsilil-bis(tetrahidroindenil)circonio (Me₂Si(H₄Ind)₂ZrCl₂) disponible en Albemarle Corporation, Baton Rouge, LA. El compuesto catalizador Me₂Si(H₄Ind)₂ZrCl₂ estaba soportado sobre sílice Crosfield calidad ES-70 deshidratada a 600° C que tenía aproximadamente 1,0 por ciento en peso de pérdida de agua por ignición (LOI). LOI se midió determinando la pérdida de peso del material de soporte que había sido calentado y mantenido a una temperatura de aproximadamente 1.000° C durante aproximadamente 22 horas. La sílice Crosfield calidad ES-70 tenía un tamaño medio de partículas de 40 micrómetros y está disponible en Crosfield Limited, Warrington, England.

La primera etapa en la fabricación del compuesto catalizador de metaloceno de ligando voluminoso puenteado anterior, implica formar una disolución de precursor. Se introdujeron 209 kg (460 lb) de tolueno rociado y seco en un reactor agitado, tras lo cual se añadieron 482 kg (1.060 lb) de un metilaluminoxano (MAO) al 30 por ciento en peso en tolueno (disponible en Albemarle, Baton Rouge, LA). Se introdujeron 430 g (947 lb) de una disolución de tolueno al 2 por ciento en peso del compuesto catalizador Me₂Si(H₄Ind)₂ZrCl₂ y se introdujeron 272 kg (600 lb) de tolueno adicional en el reactor. A continuación, la disolución de precursor se agitó a una temperatura de 26,7°C a 37,8°C (de 80°F a 100°F) durante una hora.

Mientras se agitaba la disolución de precursor anterior, se añadieron lentamente 386 kg (850 lb) de vehículo de sílice Crosfield deshidratada a 600°C, a la disolución de precursor y la mezcla se agitó durante 30 minutos a una temperatura de 26,7°C a 37,8°C (de 80°F a 100°F). Al final de los 30 minutos de agitación de la mezcla, se añadieron 109 kg (240 lb) de una disolución de N,N-bis(2-hidroxietil) octadecilamina ((C₁₈H₃₇N(CH₂CH₂OH)₂) al 10 por ciento en peso en tolueno disponible como Kemamine AS-990 en Witco Corporation, Memphis, TN, junto con 50 kg (110 lb) de un enjuague de tolueno adicional y los contenidos del reactor se mezclaron luego durante 30 minutos mientras se calentaba a 79°C (175° F). Después, se aplicó un vacío durante 30 minutos y se secó la mezcla de catalizador de polimerización a 79°C (175° F) durante 15 horas para formar un polvo fluido suelto. El peso final del catalizador de polimerización fue de 544 kg (1.200 lb) y tenía un porcentaje en peso de Zr de 0,35 y un porcentaje en peso de Al de 12,0.

Catalizador C

Se pesó una muestra de 1 kg de Catalizador B preparada como se describió antes, en un matraz de 3 litros bajo atmósfera inerte. Se secaron 40 g de CA-1 en vacío a 85°C y se añadieron al matraz y el contenido se mezcló por volteo durante 20 minutos a temperatura ambiente. La muestra CA-1 parecía estar homogéneamente dispersada a lo largo de las partículas de catalizador.

Catalizador D

El Catalizador D, fue un compuesto catalizador de tipo metaloceno de ligando voluminoso puenteado que había sido formulado con estearato de aluminio como parte de la composición catalítica. Se pesó una muestra de 1 kg de Catalizador B, preparada como se describió antes, en un matraz de 3 litros bajo atmósfera inerte. Se secaron en vacío a 85°C, 40 g de CA-2, preparado como se describió antes, y se añadió al matraz y el contenido se mezcló por volteo durante 20 minutos a temperatura ambiente. La muestra CA-2 parecía estar homogéneamente dispersada a lo largo de las partículas de catalizador.

Catalizador E

El compuesto catalizador de tipo metaloceno usado en el Catalizador E es un bis(n-propil-ciclopentadienil)hafniodimetilo, disponible en Boulder Scientific Company, USA. El compuesto catalizador se depositó sobre el soporte usando impregnación a humedad incipiente. El compuesto catalizador estaba soportado sobre sílice calidad ES757 deshidratada a 875°C. La sílice calidad ES757 tiene un tamaño medio de partículas de 25 micrómetros y está disponible en PQ Corporation.

La primera etapa en la fabricación del catalizador de tipo metalloceno previamente mencionado, implica formar una disolución de precursor. En una caja seca con nitrógeno, se añadieron 10,88 g (0,24 lb) de bis(n-propilciclopentadienil)hafniodimetilo a una disolución de metilaluminoxano (MAO) al 30% en peso en tolueno (disponible en Albemarle Corporation, USA). Después, la disolución de precursor se agitó a temperatura ambiente durante una hora. A continuación, se vertieron 400 g (0,882 lb) de sílice calidad ES757 deshidratada a 875°C en un cuenco de mezcla de acero inoxidable de una batidora de KitchenAid. La varilla batidora estaba puesta, y la sílice se agitó a la velocidad más baja. Mientras se agitaba la sílice, la disolución de precursor anterior se añadió lentamente a la sílice durante un período de tiempo de 45 minutos. Después de la adición, la mezcla de catalizador se agitó durante una hora adicional a temperatura ambiente. La mezcla de catalizador se dividió luego en dos matraces con forma de pera de 500 ml. Los matraces se conectaron a un vaporizador giratorio, y el catalizador se secó bajo vacío a 70°C.

Catalizador F

El compuesto catalizador de tipo metalloceno usado en el Catalizador F es un bis(n-propilciclopentadienil)hafniodimetilo, disponible en Boulder Scientific Company, USA. El compuesto catalizador se depositó sobre el soporte usando impregnación a humedad incipiente. El catalizador de tipo metalloceno se fabricó usando un procedimiento similar al descrito antes para el Catalizador E. Sin embargo, en lugar de depositar el compuesto catalizador sobre sílice ES757, el compuesto catalizador más bien estaba soportado sobre sílice calidad 948 deshidratada a 600°C. La sílice calidad 948 tiene un tamaño medio de partículas de 55 micrómetros y está disponible en WR Grace, USA.

Ejemplo 1

El siguiente ejemplo se refiere a procedimientos de polimerización en fase gaseosa, llevados a cabo en un reactor de lecho fluidizado de planta piloto, utilizando comonómeros de etileno y hexano. El reactor se usó para evaluar el uso de las sales metálicas de carboxilato extraídas como un aditivo de continuidad. La Tabla 1 identifica 3 rondas diferentes, junto con las condiciones de reacción referidas para cada ronda. También referida en la Tabla 1 está la productividad del catalizador. La Tabla 2 identifica diversas propiedades del producto resultante, incluyendo la densidad aparente de la resina.

Las polimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor continuo de lecho fluidizado en fase gaseosa. Cada ronda se operó usando el mismo reactor continuo de lecho fluidizado en fase gaseosa. El lecho fluidizado estaba formado por granúlos de polímero. Las corrientes de alimentación gaseosas de etileno e hidrógeno junto con comonómero líquido, se mezclaron entre sí en una disposición en T y se introdujeron por debajo del lecho del reactor en la tubería de gas de reciclo. Los monómeros de 1-hexeno se usaron como el comonómero. Las caudales individuales de etileno, hidrógeno y comonómero se controlaron para mantener los objetivos de composición fijos, como se indica más adelante en la Tabla 1. La concentración de etileno se controló para mantener constante una presión parcial de etileno. El hidrógeno se controló para mantener constante una relación en moles de hidrógeno a etileno. La concentración de todos los gases se midió mediante un cromatógrafo de gases en línea, para asegurar una composición relativamente constante en la corriente de gas de reciclo.

El Catalizador A se inyectó directamente en el lecho fluidizado usando nitrógeno purificado como vehículo. Su velocidad se ajustó para mantener constante la velocidad de producción. El aditivo de continuidad se inyectó directamente en el lecho fluidizado independientemente del Catalizador A, usando nitrógeno purificado como vehículo. La velocidad de inyección de aditivo de continuidad se ajustó para mantener constante la relación de aditivo de continuidad a producto. El lecho reaccionante de partículas poliméricas en crecimiento se mantuvo en un estado fluido mediante el continuo flujo de la alimentación de reposición y del gas de reciclo a lo largo de la zona de reacción. Para lograr esto, se usó una velocidad de gas superficial de 0,30-0,91 m/s (1-3 pies/s). El reactor se hizo funcionar a una presión total de aproximadamente 2.070 kPa (300 psig). Para mantener una temperatura de reactor constante, la temperatura del gas de reciclo se ajustó continuamente hacia arriba o hacia abajo, para adaptar cualquier cambio en la velocidad de generación de calor debido a la polimerización.

El lecho fluidizado se mantuvo a una altura constante, retirando una parte del lecho a una velocidad igual a la velocidad de formación del producto en partículas. El producto se retiró de manera semi-continua a través de una serie de válvulas en una cámara de volumen fijo, la cual fue purgada simultáneamente de vuelta al reactor. Esto permite una retirada altamente eficaz del producto, al mismo tiempo que se recicla una gran parte de gases sin reaccionar de vuelta al reactor. Este producto se purgó para retirar hidrocarburos arrastrados y se trató con un pequeño vapor de nitrógeno humidificado para desactivar cualesquiera cantidades traza de catalizador residual.

La Tabla 1, a continuación, proporciona los parámetros de polimerización para el Ejemplo 1. La productividad del catalizador para cada ronda también se proporciona en la Tabla 1.

Tabla 1

Parámetros de polimerización para las rondas 1-3				
Parámetro	Unidades	Ronda 1	Ronda 2	Ronda 3
Catalizador	N/D	A	A	A
Aditivo de continuidad	N/D	CA-1	CA-2	CA-2
Carga de aditivo de continuidad	ppm	30	15	30
Suspensión de aditivo de continuidad	% en peso	20	10	10
Tiempo de residencia	horas	4,87	4,75	5,33
Concentración de C₂	% en moles	62,9	62,8	63,0
Presión parcial de C₂	kPa (psia)	1.358,27 (197)	1.358,27 (197)	1.365,16 (198)
Concentración de H₂	ppm	288	285	290
Relación por analizador H₂/C₂	ppm / % en moles	4,58	4,54	4,60
Concentración de hexeno	% en moles	0,92	0,94	0,95
Relación analizador H₂/C₂	N/D	0,0146	0,0150	0,0150
Alimentación de C₂	kg/h (lb/h)	77,56 (171)	74,84 (165)	70,30 (155)
IC₅	% en moles	3,5	3,6	3,6
Concentración de N₂	% en moles	32,65	32,63	32,52
Presión del reactor	kPa (psia)	2.158 (313,1)	2.162 (313,7)	2.164 (313,9)
Temperatura del lecho	°C (°F)	80,11 (176,2)	80,11 (176,2)	80,11 (176,2)
Velocidad del gas	m/s (pie/s)	0,68 (2,25)	0,68 (2,25)	0,68 (2,25)
Peso del lecho	kg (lb)	324,00 (714,3)	325,54 (717,7)	326,67 (720,2)
Nivel del lecho	pie	13,8	13,8	13,5
Densidad del lecho fluidizado	g/cc (lb/pie ³)	0,3009 (18,79)	0,3025 (18,89)	0,3094 (19,32)
Velocidad de alimentación del catalizador	g/h	6,06	4,97	5,37
Velocidad de producción	kg/h (lb/h)	66,49 (146,6)	68,49 (151,0)	61,28 (135,1)
Productividad del catalizador	g/g	10.988	13.794	11.423

Como se ilustra en la Tabla 1 anterior, el Catalizador A con 30 ppm de CA-1 dio una productividad de 10.988 g/g. La productividad del catalizador aumentó hasta 11.423 g/g cuando se usó 30 ppm de CA-2 en la Ronda 3. La

productividad del catalizador además aumentó hasta 13.794 g/g cuando el nivel de carga del CA-2 se redujo a 15 ppm en la Ronda 2.

Las propiedades de la resina producida en cada ronda del Ejemplo 1, se determinaron mediante los siguientes métodos de ensayo:

- 5 1. 1. Índice de fluidez en masa fundida (I_2): norma ASTM D-1238-04C a 190°C con 2,16 kg de carga;
2. 2. Índice de fluidez en masa fundida a alta carga (I_{21}): norma ASTM D-1238-04C a 190°C con 21,6 kg de carga;
3. 3. Densidad: norma ASTM D-105; y
- 10 4. 4. Densidad aparente: Las resinas se vertieron a través de un embudo de 22,2 mm (7/8 pulgada) de diámetro en un cilindro de volumen fijo de 400 cc. La densidad aparente se mide como el peso de la resina dividida por 400 cc para dar un valor en g/cc.

La Tabla 2, a continuación, proporciona las propiedades de las resinas producidas en el Ejemplo 1.

Tabla 2

Propiedades de las resinas para las rondas 1-3				
Propiedad de la resina	Unidades	Ronda 1	Ronda 2	Ronda 3
Índice de fluidez en masa fundida (I_2)	g/10 min	0,99	0,97	454 (1,00)
HLMI (I_{21})	g/10 min	26,82	27,39	29,81
MFR (I_{21}/I_2)	N/D	27,12	28,24	29,81
Densidad	g/cc	0,9176	0,9173	0,9175
Densidad aparente	g/cc	0,4655	0,4715	0,4713

15 **Ejemplo 2**

Las polimerizaciones en fase gaseosa adicionales se llevaron a cabo en el reactor de lecho fluidizado de plata piloto del Ejemplo 1, para evaluar además el uso de las sales metálicas de carboxilato extraídas como un aditivo de continuidad. La Tabla 3 identifica 4 rondas diferentes, junto con las condiciones de reacción referidas para cada ronda. También, referida en la Tabla 3 está la productividad del catalizador. La Tabla 4 identifica diversas propiedades del producto polimérico resultante, incluyendo la densidad aparente de la resina.

20 El procedimiento de polimerización para someter a ensayo al estearato de aluminio extraído para el Ejemplo 2, es el mismo que el descrito y usado en el Ejemplo 1. En el Ejemplo 2, se realizaron cuatro rondas usando un reactor continuo de lecho fluidizado en fase gaseosa. La Ronda 4 usó el Catalizador C con CA-1 como el aditivo de continuidad. La Ronda 5 usó el Catalizador D con CA-1 como el aditivo de continuidad. La Ronda 6 usó el Catalizador D con CA-2 como el aditivo de continuidad. La Ronda 7 usó el Catalizador C con CA-3 como el aditivo de continuidad.

La Tabla 3, a continuación, proporciona los parámetros de polimerización para el Ejemplo 2. La productividad del catalizador para cada ronda también se proporciona en la Tabla 3.

TABLA 3

Parámetros de polimerización para las rondas 1-4					
Parámetro	Unidades	Ronda 4	Ronda 5	Ronda 6	Ronda 7
Compuesto catalizador	N/D	C	D	D	C

ES 2 571 737 T3

Parámetros de polimerización para las rondas 1-4					
Parámetro	Unidades	Ronda 4	Ronda 5	Ronda 6	Ronda 7
Suspensión de aditivo de continuidad	N/D	CA-1	CA-1	CA-2	CA-3
Velocidad de alimentación de suspensión de aditivo de continuidad	ppm	30	30	30	30
Concentración de suspensión de aditivo de continuidad	% en peso	10	10	10	10
Tiempo de residencia	horas	5,15	4,80	4,76	5,32
Concentración de C ₂	% en moles	64,1	63,8	64,1	64,6
Presión parcial de C ₂	kPa (psia)	1.385,85 (201)	1.385,85 (201)	1.385,85 (201)	1.399,64 (203)
Concentración de H ₂	ppm	757	771	776	787
Relación analizador H ₂ /C ₂	ppm / % en moles	11,81	12,08	12,12	12,18
Concentración de hexeno	% en moles	0,57	0,57	0,59	0,63
Relación analizador H ₂ /C ₂	N/D	0,0090	0,0090	0,0093	0,0098
Alimentación de C ₂	kg/h (lb/h)	69,85 (154)	70,30 (155)	74,84 (165)	58,96 (130)
IC ₅	% en moles	2,5	2,6	2,4	2,4
Concentración de N ₂	% en moles	32,72	32,96	32,83	32,32
Presión del reactor	kPa (psia)	2.165,09 (314,2)	2.165,16 (314,3)	2.163,57 (313,8)	2.167,71 (314,4)
Temperatura del lecho	°C (°F)	84,55 (184,2=)	84,61 (184,3)	84,33 (183,8)	84,05 (183,3)
Velocidad del gas	m/s (pie/s)	0,68 (2,25)	0,68 (2,25)	0,68 (2,25)	0,68 (2,25)
Peso del lecho	kg (lb)	309,66 (682,7)	308,76 (680,7)	309,57 (682,5)	307,44 (677,8)
Nivel del lecho	metro (pie)	3,74 (12,3)	3,71 (12,2)	3,71 (12,2)	3,71 (12,2)
Densidad del lecho fluidizado	g/cc (lb/pie ³)	0,3238 (20,22)	0,3267 (20,40)	0,3232 (20,18)	0,3243 (20,25)
Velocidad de alimentación del catalizador	g/h	8,75	8,47	8,47	9,21
Estearato de aluminio en el polímero	ppm	28,4	26,6	31,8	35,8
Velocidad de producción	g/h (lb/h)	60,10	64,27	65,09	57,83

Parámetros de polimerización para las rondas 1-4					
Parámetro	Unidades	Ronda 4	Ronda 5	Ronda 6	Ronda 7
		(132,5)	(141,7)	(143,5)	(127,5)
Productividad del catalizador	g/g	6.875	7.592	7.688	6.285

5 Como se ilustra en la Tabla 3 anterior, el Catalizador C con CA-1 dio una productividad de 6.875 g/g en la Ronda 4. La productividad del catalizador aumentó a 7.592 g/g para la Ronda 5 cuando el Catalizador D, el cual fue formulado con CA-2, se usó con la misma concentración de CA-1 añadida al reactor. La productividad superior se observó para la Ronda 6, donde el catalizador fue formulado con CA-2 extraída y CA-2 también se añadió como aditivo de continuidad directamente al reactor. En particular, el Catalizador D con CA-2 dio una productividad de 7.688 g/g en la Ronda 6. Consecuentemente, estos resultados indican que la productividad del catalizador aumentó cuando el estearato de aluminio extraído se usó, bien como parte de la composición catalítica o se introdujo directamente en el reactor, independientemente de la composición catalítica con el mayor aumento visto, cuando el estearato de aluminio extraído se usó en la composición catalítica y también se introdujo independientemente en el reactor.

10 Las propiedades de las resinas producidas en cada ronda, se determinaron usando los métodos de ensayo descritos antes para la resina producida en el Ejemplo 1. La Tabla 4, a continuación, proporciona propiedades de la resina producida en el Ejemplo 2.

Tabla 4

Propiedades de las resinas para las rondas 1-3					
Propiedad de la resina	Unidades	Ronda 4	Ronda 5	Ronda 6	Ronda 7
Índice de fluidez en masa fundida (I ₂)	g/10 min	0,66	0,77	0,83	0,76
HLMI (I ₂₁)	g/10 min	25,56	28,78	30,42	27,32
MFR (I ₂₁ /I ₂)	N/D	38,73	37,38	36,65	35,95
Densidad	g/cc	0,9195	0,9198	0,9197	0,9199
Densidad aparente	g/cc	0,4713	0,4760	0,4818	0,4743

15 Como se ilustra en la Tabla 4 anterior, la extracción del estearato de aluminio también proporcionó mayores densidades aparentes de resina asentada. En particular, la resina producida en la Ronda 4 con Catalizador C y CA-1 tenía una densidad aparente de 0,4713 g/cc. Sin embargo, las densidades aparentes aumentadas se observaron para las rondas 5-7. En particular, en la Ronda 5 donde se formuló el catalizador con el estearato de aluminio extraído (CA-2), se observó una densidad aparente de 0,4760 g/cc. También, se observó una densidad aparente aumentada (0,4743 g/cc) para la Ronda 7, donde el estearato de aluminio extraído (CA-3) se usó como un aditivo de continuidad. Sin embargo, el mayor aumento de densidad aparente se observó para la Ronda 6, donde se usó el estearato de aluminio extraído (CA-2) en la composición catalítica y también se introdujo independientemente en el reactor. Como se muestra en la Tabla 4, la densidad aparente para la Ronda 6 fue de 0,4818 g/cc.

25 Ejemplo 3

El siguiente ejemplo se refiere a las polimerizaciones en fase gaseosa llevadas a cabo en un reactor de lecho fluidizado de planta piloto, utilizando comonomeros de etileno y hexano, para evaluar el uso de un compuesto catalizador de metaloceno preparado por impregnación a humedad incipiente. La Tabla 5 identifica 2 rondas diferentes, junto con las condiciones de reacción referidas para cada ronda. También referida en la Tabla 5 está la productividad del catalizador. La Tabla 6 identifica diversas propiedades del producto resultante, incluyendo la densidad aparente de la resina.

30 El procedimiento de polimerización para someter a ensayo los catalizadores E y F producidos por impregnación a humedad incipiente, es el mismo que el descrito antes y usado en el Ejemplo 1. En el Ejemplo 3, se realizaron dos

rondas usando un reactor continuo de lecho fluidizado en fase gaseosa. En la Ronda 8 se usó el catalizador E, y en la Ronda 9 se usó el catalizador F. Tanto en la Ronda 8 como en la Ronda 9 se usó CA-1.

La Tabla 5, a continuación, proporciona los parámetros de polimerización para el Ejemplo 3. La productividad del catalizador para cada ronda también se proporciona en la Tabla 5.

5 **TABLA 5**

Parámetros de polimerización para las rondas 8-9			
Parámetro	Unidades	Ronda 8	Ronda 9
Catalizador	N/D	E	F
Aditivo de continuidad	N/D	CA-1	CA-1
Carga de aditivo de continuidad	ppm	30	30
Suspensión de aditivo de continuidad	% en peso	20	20
Tiempo de residencia	horas	4,48	4,55
Concentración de C₂	% en moles	63,0	63,1
Presión parcial de C₂	kPa (psia)	1.365,16 (198)	1.365,16 (198)
Concentración de H₂	ppm	290	292
Relación analizador H₂/C₂	ppm / % en moles	4,60	4,63
Concentración de hexeno	% en moles	0,79	0,78
Relación analizador H₂/C₂	N/D	0,0126	0,0123
Alimentación de C₂	kg/h (lb/h)	75,29 (166)	72,12 (159)
IC₅	% en moles	3,7	3,6
Concentración de N₂	% en moles	32,49	32,53
Presión del reactor	kPa (psia)	2.169,09 (314,6)	2.169,09 (314,6)
Temperatura del lecho	°C (°F)	80,05 (176,1)	80,05 (176,1)
Velocidad del gas	m/s (pie/s)	0,68 (2,25)	0,68 (2,25)
Peso del lecho	kg (lb)	290,02 (639,4)	286,89 (632,5)
Nivel del lecho	metro (pie)	3,62 (11,9)	3,99 (13,1)
Densidad del lecho fluidizado	g/cc (lb/pie ³)	0,3130 (19,54)	0,2824 (17,57)
Velocidad de alimentación del catalizador	g/h	4,33	5,48
Velocidad de producción	kg/h (lb/h)	64,72 (142,7)	63,00 (138,9)

Parámetros de polimerización para las rondas 8-9			
Parámetro	Unidades	Ronda 8	Ronda 9
Productividad del catalizador	g/g	14.974	11.507

5 Como se ilustra en la Tabla 5 anterior, tanto el Catalizador E como el F preparados como se describió antes por impregnación a humedad incipiente, proporcionaron una productividad del catalizador aumentada en comparación con la Ronda 1 del Ejemplo 1. En la Ronda 1 se utilizó el Catalizador A, el cual no utilizó impregnación a humedad incipiente. En particular, el Catalizador E dio una productividad de 14.974 g/g en la Ronda 8, y el Catalizador F dio una productividad de 11.507 en la Ronda 9, mientras que el Catalizador A en la Ronda 1 dio sólo una productividad de 10.988 g/g. En consecuencia, estos resultados indican que la productividad del catalizador mejoró cuando la composición catalítica se depositó sobre el soporte, usando impregnación a humedad incipiente.

10 Las propiedades de las resinas producidas en cada ronda del Ejemplo 3, se midieron con los mismos métodos de ensayo descritos antes para la resina producida en el Ejemplo 1. La Tabla 6, a continuación, proporciona propiedades de la resina producida en el Ejemplo 3.

Tabla 6

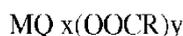
Propiedades de las resinas para las rondas 8-9			
Propiedad de la resina	Unidades	Ronda 8	Ronda 9
Índice de fluidez en masa fundida (I₂)	g/10 min	1,03	0,93
HLMI (I₂₁)	g/10 min	22,99	19.93
MFR (I₂₁/I₂)	N/D	22,32	21.48
Densidad	g/cc	0,9174	0,9158
Densidad aparente	g/cc	0,4420	0,3988

15 Únicamente ciertos intervalos se dan a conocer explícitamente en la presente memoria, aunque, los intervalos desde cualquier límite inferior se pueden combinar con cualquier límite superior para referir un intervalo no referido explícitamente, así como, los intervalos desde cualquier límite inferior se pueden combinar con cualquier otro límite inferior para referir un intervalo no referido explícitamente, de la misma manera que, los intervalos desde cualquier límite superior se pueden combinar con cualquier otro límite superior para referir un intervalo no referido explícitamente.

20

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Un procedimiento de polimerización, que comprende: polimerizar una olefina en un reactor en presencia de una composición catalítica y una sal metálica de carboxilato extraída, en donde la sal metálica de carboxilato extraída se produjo por extracción de una sal metálica de carboxilato con un disolvente orgánico, que tiene una constante dieléctrica a 25°C mayor que o igual a 3,0.
- 2.** El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la sal metálica de carboxilato extraída está esencialmente exenta de ácidos carboxílicos libres, y por lo tanto, no muestra un punto de fusión que corresponde al ácido libre o a una sal de Grupo 1 o Grupo 2 del mismo, en el análisis por DSC del mismo.
- 10 **3.** El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde la sal metálica de carboxilato extraída contiene menos de 1% en peso de ácido libre total, en base al peso total de la sal metálica de carboxilato extraída.
- 4.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el disolvente orgánico se selecciona del grupo que consiste en alcohol C₁-C₁₀, una cetona C₁-C₁₀, un éster C₁-C₁₀, un éter C₁-C₁₀, un haluro de alquilo C₁-C₁₀, un alquilnitrilo C₁-C₁₀, un sulfóxido de dialquilo C₁-C₁₀, y combinaciones de los mismos.
- 15 **5.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde sal metálica de carboxilato se representa mediante la fórmula:



en donde M, es un metal del Grupo 13 de la Tabla Periódica de Elementos;

Q es un grupo halógeno, hidroxí, alquilo, arilo, siloxi, silano o sulfonato;

R es un radical hidrocarbilo que tiene de 12 a 30 átomos de carbono;

20 x es un número entero de 0 a 3;

y es un número entero de 1 a 4; y

la suma de x + y es igual a la valencia del metal M.

- 6.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la sal metálica de carboxilato extraída comprende carboxilato de aluminio.
- 25 **7.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que además comprende introducir un aditivo de continuidad que comprende sal metálica de carboxilato extraída en el reactor, en donde el aditivo de continuidad y la composición catalítica se introducen en el reactor por separado.
- 8.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, que además comprende introducir el compuesto catalizador en el reactor en combinación con un aditivo de continuidad que comprende la sal metálica de carboxilato extraída.
- 30 **9.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición catalítica además comprende un soporte, y en donde el compuesto catalizador es un compuesto catalizador de tipo metaloceno, y en donde el compuesto catalizador de tipo metaloceno y el soporte se combinan utilizando impregnación a humedad incipiente.
- 35 **10.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde la composición catalítica además comprende un soporte y un activador, y en donde el compuesto catalizador es un compuesto catalizador de tipo metaloceno que comprende al menos un átomo seleccionado del grupo que consiste en átomo de titanio, átomo de circonio, y átomo de hafnio.
- 40 **11.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde el compuesto catalizador es un compuesto metaloceno, y en donde el compuesto metaloceno se selecciona del grupo que consiste en (pentametilciclopentadienil) (propil ciclopentadienil) MX₂, (tetrametilciclopentadienil) (propil ciclopentadienil) MX₂, (tetrametilciclopentadienil) (butil ciclopentadienil) MX₂, Me₂Si(indenil)₂MX₂, Me₂Si(tetrahidroindenil)₂MX₂, (n-propil ciclopentadienil)₂MX₂, (n-butil ciclopentadienil)₂MX₂, (1-metil, 3-butil ciclopentadienil)₂MX₂, HN(CH₂CH₂N(2,4,6-Me₃fenil))₂MX₂, HN(CH₂CH₂N(2,3,4,5,6-Me₅fenil))₂MX₂, (propil ciclopentadienil) (tetrametilciclopentadienil) MX₂, (butil ciclopentadienil)₂MX₂, (propil ciclopentadienil)₂MX₂, y combinaciones de los mismos, en donde M es Zr o Hf, y X se selecciona del grupo que consiste en F, Cl, Br, I, Me, Bnz, CH₂SiMe₃, alquilo de C₁ a C₅, y alqueno de C₁ a C₅.
- 45 **12.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde la composición catalítica comprende un soporte y un activador, y en donde el compuesto catalizador es un compuesto catalizador de tipo metaloceno seleccionado de (1-metil, 3-butil ciclopentadienil)₂ZrX₂, en donde X se selecciona del grupo que consiste F, Cl, Br, I, y Me.
- 50

- 13.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde la composición catalítica comprende un compuesto catalizador de tipo metaloceno y al menos un otro compuesto catalizador seleccionado de un catalizador Ziegler-Natta, un catalizador basado en cromo, un catalizador metaloceno, un catalizador del Grupo 15, y combinaciones de los mismos.
- 5 **14.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el procedimiento tiene una productividad del catalizador aumentada frente al mismo procedimiento, excepto que la sal metálica de carboxilato no ha sido extraída.
- 15.** Un procedimiento de polimerización para la producción de un copolímero de etileno y alfa-olefina, comprendiendo el procedimiento de polimerización:
- 10 poner en contacto etileno y una alfa-olefina con una composición catalítica en un reactor bajo condiciones de polimerización para producir el copolímero de etileno y alfa-olefina, en donde la composición catalítica comprende un catalizador de polimerización y una primera sal metálica de carboxilato extraída, en donde la primera sal metálica de carboxilato extraída se produjo por extracción de una sal metálica de carboxilato con un disolvente orgánico, que tiene una constante dieléctrica a 25°C mayor que o igual a 3,0; y
- 15 introducir un aditivo de continuidad que comprende una segunda sal metálica de carboxilato extraída en el reactor, en donde el aditivo de continuidad y la composición catalítica se introducen por separado al reactor, en donde la segunda sal metálica de carboxilato extraída se produjo por extracción de una sal metálica de carboxilato con un disolvente orgánico, que tiene una constante dieléctrica 25°C mayor que o igual a 3,0.
- 20 **16.** El procedimiento según la reivindicación 15, en donde tanto la primera sal metálica de carboxilato extraída como la segunda sal metálica de carboxilato extraída, están esencialmente exentas de ácidos carboxílicos libres, y por lo tanto, no muestran un punto de fusión que corresponda al ácido libre o a una sal de un Grupo 1 o Grupo 2 del mismo, en el análisis por DSC del mismo.
- 25 **17.** El procedimiento según la reivindicación 15 o 16, en donde las sales metálicas de carboxilato extraídas para producir la primera y segunda sales metálicas de carboxilato extraídas se seleccionan independientemente de monoestearato de aluminio, un diestearato de aluminio, un triestearato de aluminio, y combinaciones de los mismos.