

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 603 738**

51 Int. Cl.:

C08F 2/01 (2006.01)

C08F 2/34 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.06.2013 PCT/US2013/046480**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.02.2014 WO14022006**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2013 E 13733486 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.08.2016 EP 2880063**

54 Título: **Uso de un procedimiento para la polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

31.07.2012 US 201261677802 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.03.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SAVATSKY, BRUCE, J.;
PEQUENO, R., ERIC;
LYNN, TIMOTHY, R.;
HUSSEIN, F., DAVID y
ZILKER, DANIEL, P.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 603 738 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

Uso de un procedimiento para la polimerización de olefinas

Antecedentes

5 En la polimerización en fase gaseosa se pasa a través de un lecho fluido una corriente gaseosa que contiene uno o más monómeros en las condiciones de reacción en presencia de un catalizador. Un producto de polímero se retira del reactor mientras que el monómero fresco se introduce en el reactor para reemplazar el producto polimerizado eliminado. El monómero sin reaccionar y el catalizador se extraen del lecho fluido y se reciclan de nuevo al reactor.

10 Los esfuerzos actuales se han dirigido a aumentar la actividad del catalizador de las diversas composiciones de catalizadores utilizadas para hacer poliolefinas. Por ejemplo la producción de poliolefinas bimodales utilizando un sistema de catalizador mixto que incluye al menos un compuesto catalizador de metalloceno requiere una gran cantidad de activador y/o una gran cantidad de compuesto de catalizador de metalloceno con el fin de producir cantidades comerciales de poliolefinas bimodales. Tales activadores son caros y la cantidad de activador requerida para producir un catalizador activo para la polimerización ha sido un impedimento sustancial para la comercialización de catalizadores de metalloceno para la producción de poliolefinas.

15 Hay una necesidad, por lo tanto, de procedimientos mejorados para aumentar la productividad del catalizador de diversas composiciones de catalizadores utilizadas en la fabricación de poliolefinas.

Compendio

20 Se proporcionan métodos y sistemas para la polimerización de olefinas. El método para la polimerización de olefinas puede incluir hacer fluir un catalizador a través de una boquilla de inyección y dentro de un lecho fluido dispuesto dentro de un reactor. El método puede incluir también hacer fluir una alimentación que comprenda uno o más monómeros, uno o más fluidos inertes, o una combinación de los mismos a través de la boquilla de inyección y dentro del lecho fluido. La alimentación puede ser a una temperatura mayor que la temperatura ambiente. El método también puede incluir poner en contacto una o más olefinas con el catalizador dentro del lecho fluido en condiciones suficientes para producir una poliolefina.

25 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 representa un sistema ilustrativo de polimerización en fase gaseosa para la fabricación de polímeros.

La figura 2 representa un sistema ilustrativo de polimerización en fase gaseosa para la fabricación de polímeros.

La figura 3 representa una representación gráfica de la productividad del catalizador frente a la temperatura de una alimentación introducida en la boquilla de inyección del catalizador para los ejemplos 1-4.

30 Descripción detallada

La figura 1 representa un sistema de polimerización en fase gaseosa ilustrativo 100 para la fabricación de uno o más polímeros. El sistema de polimerización 100 puede incluir un reactor 101 en comunicación con el fluido con una o más boquillas o tubos de inyección del catalizador 103, uno o más tanques de descarga 155, compresores 170, y los intercambiadores de calor 175. Uno o más catalizadores o sistemas de catalizadores vía la línea 105 y una o más alimentaciones vía la línea 109 pueden ser introducidos a un lecho fluido 115 dispuesto en el reactor 101 vía la boquilla 103. El lecho fluido 115 tiene la apariencia general de una masa densa de partículas que se mueven individualmente creadas por la percolación de un gas de ciclado o "reciclado" que fluye a través del mismo. El gas de reciclado puede ser recuperado de y reciclado al reactor 101 vía una o más líneas de reciclado 140.

40 La boquilla 103 puede conducir, transportar, dirigir, inyectar, dispersar, distribuir, o de otra manera introducir el catalizador en la línea 105 dentro del lecho fluido 115 vía uno o más primeros caminos del flujo 107 formados a través de la boquilla 103. Para efectos de esta descripción, el término "catalizador" y "sistema catalítico" se intenta que sean intercambiables e incluye cualquier elemento y/o compuesto que sea capaz de catalizar la polimerización u oligomerización de una o más olefinas. La boquilla 103 puede también conducir, transportar, dirigir, inyectar, o de otra manera introducir la alimentación en la línea 109 en el lecho fluido 115 vía uno o más segundos caminos del flujo 111 formados a través de la boquilla 103. La alimentación en la línea 109 puede ser o incluir uno o más monómeros, uno o más gases inertes, uno o más líquidos inertes, o una combinación de los mismos.

El primer camino de flujo 107 puede estar al menos parcialmente rodeado por un segundo camino de flujo 111. Por ejemplo, el primer camino de flujo 107 puede ser un agujero u otro conducto de paso formado a través del primer conducto o "conducto del catalizador" 117. El primer conducto 117 puede estar dispuesto, al menos parcialmente en un segundo conducto o "conducto de soporte" 119. El segundo camino del flujo 111 puede ser un anillo u otro conducto definido entre la superficie externa y el conducto del catalizador 117 y la superficie interna del conducto de soporte 119. El primer conducto 117 y el segundo conducto 119 pueden ser concéntricos. La boquilla 103 puede también ser referida como un "tubo en una boquilla del tubo de soporte."

La alimentación en la línea 109 se puede proporcionar vía la línea 123 desde una o más fuentes 120. Por ejemplo, la fuente 120 puede ser una cámara de sobrepresión, de cabeza, tanque, tubería o similar. El sistema de polimerización 100 también puede incluir uno o más intercambiadores de calor 125 que pueden calentar la alimentación en la línea 123 para proporcionar la alimentación en la línea 109 por encima de la temperatura ambiente. La alimentación vía la línea 123 y un medio de transferencia de calor vía la línea 124 pueden ser introducidos en el intercambiador de calor 125 para proporcionar la alimentación en la línea 109 a una temperatura mayor que la temperatura ambiente, y un medio de transferencia de calor refrigerado vía la línea 126. Aunque no se muestra, la alimentación en la línea 123 a temperatura ambiente o por debajo puede ser introducida directamente a la boquilla 103, y la boquilla 103 puede configurarse o adaptarse para calentar la alimentación dentro de la boquilla 103. Por ejemplo, el tubo de soporte 119 puede incluir uno o más elementos de calefacción, camisas de calefacción, o semejantes que pueden transferir suficiente calor a la alimentación según la alimentación fluye a través del segundo camino de flujo 111 y dentro del lecho fluido 115.

Se ha descubierto sorprendente e inesperadamente que calentando la alimentación en la línea 123 para proporcionar la alimentación vía la línea 109 a una temperatura por encima de la ambiente o de los alrededores en los que el sistema de polimerización 100 está operando, puede aumentar significativamente la productividad del catalizador en la línea 105. Por ejemplo, si la temperatura ambiente es de 25° C donde el sistema de polimerización 100 está operando, entonces la alimentación en la línea 123 puede calentarse vía el intercambiador de calor 125 a una temperatura por encima de 25° C. La productividad del catalizador en la línea 105 puede aumentarse dentro del reactor 100 al menos 1%, al menos 3%, al menos 5%, al menos 10%, al menos 15%, al menos 20%, al menos 25%, al menos 30%, al menos 35%, al menos 40%, al menos 45%, al menos 50%, al menos 55%, al menos 60%, al menos 65%, al menos 70%, al menos 75%, al menos 80%, al menos 85%, al menos 90%, al menos 95%, al menos 100%, al menos 105%, al menos 110%, al menos 115%, o al menos 120% con el aumento de la temperatura de la alimentación en la línea 109 a mayor que la temperatura ambiente a la que se está operando el sistema de polimerización 100. Por ejemplo, la productividad del catalizador puede aumentarse dentro del reactor 101 aumentando la temperatura del flujo de soporte en la línea 109 a mayor que la temperatura ambiente a la que el sistema de polimerización 100 está siendo operado en una cantidad desde un punto bajo de aproximadamente 1%, aproximadamente 10%, aproximadamente 25%, aproximadamente 45%, aproximadamente 55%, aproximadamente 60%, aproximadamente 65% o aproximadamente 70% a un punto alto de aproximadamente 95%, aproximadamente 110%, aproximadamente 125%, aproximadamente 150%, aproximadamente 160%, aproximadamente 170%, aproximadamente 180%, aproximadamente 190%, aproximadamente 200%, aproximadamente 210%, o aproximadamente 225%, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualesquiera de dos valores. En otro ejemplo, la productividad del catalizador puede aumentarse dentro del reactor 101 aumentando la temperatura del flujo de soporte en la línea 109 a mayor que la temperatura ambiente a la que el sistema de polimerización 100 está siendo operado en una cantidad desde un punto bajo de aproximadamente 1%, aproximadamente 3%, aproximadamente 5%, aproximadamente 10%, aproximadamente 12%, aproximadamente 15%, aproximadamente 17% o aproximadamente 20% a un punto alto de aproximadamente 30%, aproximadamente 33%, aproximadamente 35%, aproximadamente 37%, aproximadamente 40%, aproximadamente 45%, aproximadamente 50%, aproximadamente 55%, aproximadamente 50%, aproximadamente 55%, o aproximadamente 60%, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualesquiera de dos valores. En todavía otro ejemplo, la productividad del catalizador se puede aumentar en aproximadamente 5% a aproximadamente 15%, aproximadamente 10% a aproximadamente 25%, aproximadamente 15% a aproximadamente 35%, aproximadamente 25% a aproximadamente 45%, aproximadamente 30% a aproximadamente 45%, aproximadamente 30% a aproximadamente 50%, aproximadamente 35% a aproximadamente 60%, aproximadamente 14% a aproximadamente 40,5%, o aproximadamente 31% a aproximadamente 40,5% aumentando la temperatura de la alimentación en la línea 109 a una temperatura mayor que la temperatura ambiente a la que el sistema de polimerización 100 está siendo operado. En todavía otro ejemplo, la productividad del catalizador se puede aumentar en aproximadamente 15% a aproximadamente 45%, aproximadamente 40% a aproximadamente 80%, aproximadamente 55% a aproximadamente 95%, aproximadamente 85% a aproximadamente 105%, aproximadamente 70% a aproximadamente 120%, aproximadamente 100% a aproximadamente 160%, aproximadamente 125% a aproximadamente 175%, aproximadamente 140% a aproximadamente 210%, o aproximadamente 130% a aproximadamente 190% aumentando la temperatura de la alimentación en la línea 109 a una temperatura mayor que la temperatura ambiente a la que el sistema de polimerización 100 está siendo operado.

La temperatura de la alimentación en la línea 109 puede ser mayor que la temperatura ambiente y hasta aproximadamente la temperatura del lecho fluido 115, igual a la temperatura del lecho fluido 115, o mayor que la temperatura del lecho fluido. La temperatura de la alimentación en la línea 109 puede estar a una temperatura desde un punto bajo de aproximadamente 25° C, aproximadamente 35° C, aproximadamente 45° C, o aproximadamente 55° C a un punto alto de aproximadamente 70° C, aproximadamente 80° C, aproximadamente 90° C, aproximadamente 100° C, o aproximadamente 110° C, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualesquiera de dos valores. Por ejemplo, la temperatura de la alimentación en la línea 109 puede ser desde aproximadamente 50° C a aproximadamente 110° C, desde aproximadamente 70° C a aproximadamente 100° C, desde aproximadamente 85° C a aproximadamente 105° C, desde aproximadamente 80° C a aproximadamente 97° C, desde aproximadamente 90° C a aproximadamente 103° C, o desde aproximadamente 93° C a aproximadamente 110° C. En otro ejemplo, la temperatura de la alimentación en la línea 109 puede exceder la temperatura ambiente a

la que el sistema de polimerización 100 esté operando en al menos 5° C, al menos 10° C, al menos 15° C, al menos 20° C, al menos 25° C, al menos 30° C, al menos 35° C, al menos 40° C, al menos 50° C, al menos 55° C, al menos 60° C, al menos 65° C, al menos 70° C, al menos 75° C, o al menos 80° C.

La temperatura de la alimentación en la línea 109 también puede referenciarse en relación a la temperatura del lecho fluido 115 dentro del reactor 101. Dependiendo del producto polimérico específico que se esté produciendo dentro del reactor 101, la temperatura del lecho fluido 115 puede variar mucho. Por ejemplo, la temperatura del lecho fluido 115 puede estar en el intervalo de aproximadamente -10° C a aproximadamente 140° C, aproximadamente 50° C a aproximadamente 130° C, aproximadamente 60° C a aproximadamente 120° C, aproximadamente 70° C a aproximadamente 110° C, o aproximadamente 70° C a aproximadamente 105° C. En algunas formas de realización, la temperatura de la alimentación en la línea 109 puede ser igual o mayor que una temperatura que es no menos de 50° C, no menos de 45° C, no menos de 40° C, no menos de 35° C, no menos de 30° C, no menos de 25° C, no menos de 20° C, no menos de 15° C, no menos de 10° C, no menos de 5° C, o no menos de 1° C por debajo de la temperatura del lecho fluido 115. En otro ejemplo, la temperatura de la alimentación en la línea 109 puede estar dentro de aproximadamente 50° C, aproximadamente 45° C, aproximadamente 40° C, aproximadamente 35° C, aproximadamente 30° C, aproximadamente 25° C, aproximadamente 20° C, aproximadamente 15° C, aproximadamente 10° C, aproximadamente 5° C, o aproximadamente 1° C de la temperatura del lecho fluido 115. En otro ejemplo, la temperatura de la alimentación en la línea 109 puede ser igual o mayor que la temperatura del lecho fluido 115. Por ejemplo, la temperatura de la alimentación en la línea 109 puede exceder la temperatura del lecho fluido 115 en aproximadamente 1° C o más, aproximadamente 3° C o más, aproximadamente 5° C o más, aproximadamente 7° C o más, aproximadamente 10° C o más, aproximadamente 13° C o más, aproximadamente 15° C o más, aproximadamente 17° C o más, aproximadamente 20° C o más, aproximadamente 25° C o más, aproximadamente 30° C o más, o aproximadamente 35° C o más.

Además de aumentar la productividad del catalizador, la alimentación calentada en la línea 109 puede también servir una o más funciones adicionales. Por ejemplo, la alimentación calentada introducida vía la línea 109 a la boquilla 103 puede facilitar el mantenimiento del área de inyección del catalizador limpia. Dicho de otra manera, la alimentación calentada de la línea 109 puede prevenir o reducir la acumulación del catalizador y/o el ensuciamiento sobre o alrededor de la boquilla 103. La alimentación calentada introducida por medio de la línea 109 a la boquilla 103 puede también ayudar a conducir, transportar, dirigir, inyectar, dispersar, distribuir, o de otra manera introducir el catalizador vía el primer camino de flujo 107 en el lecho fluido 115 de tal manera que los aglomerados de polímero en el reactor 101 sean reducidos o eliminados.

La alimentación en las líneas 123, 109 puede ser o incluir uno o más monómeros de olefina incluyendo pero no limitado a, alquenos sustituidos y no sustituidos que tienen de dos a 12 átomos de carbono, tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metilpent-1-eno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, y similares. La alimentación en las líneas 123, 109 puede también incluir gas(es) no hidrocarbonado(s) tales como nitrógeno, argón, helio, y/o hidrógeno. La alimentación en las líneas 123, 109 puede ser o incluir uno o más compuestos inertes tales como uno o más agentes de condensación inducida o ICAs. ICAs pueden incluir, pero no están limitados a, alcanos que pueden ser condensables en el proceso de polimerización para eliminar el calor de la reacción. ICAs ilustrativos pueden incluir, pero no están limitados a, propano, butano, isobutano, pentano, isopentano, hexano, isohexano, o cualquier combinación de los mismos.

La alimentación en las líneas 123, 109 puede tener una concentración total de monómeros de al menos 50 moles%, al menos 60 moles%, al menos 70 moles%, al menos 80 moles%, al menos 90 moles%, al menos 95 moles%, al menos 96 moles%, al menos 97 moles%, al menos 98 moles%, al menos 99 moles%, al menos 99,9 moles%, o al menos 99,99 moles%. Por ejemplo, la alimentación en las líneas 123, 109 puede tener una concentración de etileno de al menos 50 moles%, al menos 60 moles%, al menos 70 moles%, al menos 80 moles%, al menos 90 moles%, al menos 95 moles%, al menos 96 moles%, al menos 97 moles%, al menos 98 moles%, al menos 99 moles%, al menos 99,9 moles%, o al menos 99,99 moles%.

La alimentación en las líneas 123, 109 puede tener una concentración de gas inerte, por ejemplo, nitrógeno, argón, helio, o cualquier combinación de los mismos de al menos 50 moles%, al menos 60 moles%, al menos 70 moles%, al menos 80 moles%, al menos 90 moles%, al menos 95 moles%, al menos 96 moles%, al menos 97 moles%, al menos 98 moles%, al menos 99 moles%, al menos 99,9 moles%, o al menos 99,99 moles%.

La alimentación en las líneas 123, 109 puede tener una concentración de ICAs de al menos 50 moles%, al menos 60 moles%, al menos 70 moles%, al menos 80 moles%, al menos 90 moles%, al menos 95 moles%, al menos 96 moles%, al menos 97 moles%, al menos 98 moles%, al menos 99 moles%, al menos 99,9 moles%, o al menos 99,99 moles%.

La alimentación en las líneas 123, 109 puede tener una concentración de monómeros y gas inerte combinados de al menos 50 moles%, al menos 60 moles%, al menos 70 moles%, al menos 80 moles%, al menos 90 moles%, al menos 95 moles%, al menos 97 moles%, al menos 98 moles%, al menos 99 moles%, al menos 99,9 moles%, o al menos 99,99 moles%.

La alimentación vía la línea 109 puede ser introducida a la boquilla 103 a una velocidad en el intervalo de un punto bajo de aproximadamente 100 kg/hora, aproximadamente 450 kg/hora, aproximadamente 800 kg/hora, aproximadamente 1.000 kg/hora, o aproximadamente 1.200 kg/hora a un punto alto de aproximadamente 1.350 kg/hora, aproximadamente 1.500 kg/hora, aproximadamente 1.800 kg/hora, aproximadamente 2.000 kg/hora, aproximadamente 2.200 kg/hora, aproximadamente 2.500 kg/hora, aproximadamente 2.700 kg/hora, o aproximadamente 3.000 kg/hora, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualesquiera de dos valores.

La cantidad de alimentación introducida a la boquilla 103 vía la línea 109 puede ser menor de aproximadamente 40% en peso, menor de aproximadamente 30% en peso, menor de aproximadamente 25% en peso, menor de aproximadamente 20% en peso, menor de aproximadamente 15% en peso, menor de aproximadamente 10% en peso, menor de aproximadamente 7% en peso, menor de aproximadamente 5% en peso, o menor de aproximadamente 2% en peso, basado en la cantidad del uno o más monómeros consumidos en el reactor 101. Por ejemplo, la cantidad de alimentación introducida a la boquilla 103 vía la línea 109 puede ser desde un punto bajo de aproximadamente 0,01% en peso, aproximadamente 0,1% en peso, aproximadamente 1% en peso, aproximadamente 2% en peso, aproximadamente 5% en peso, aproximadamente 10% en peso, aproximadamente 12% en peso, aproximadamente 15% en peso, o aproximadamente 17% en peso a un punto alto de aproximadamente 20% en peso, aproximadamente 23% en peso, aproximadamente 25% en peso, aproximadamente 27% en peso, o aproximadamente 30% en peso, basado en la cantidad del uno o más monómeros consumidos en el reactor 101, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualesquiera de dos valores. En otro ejemplo, la cantidad de alimentación introducida a la boquilla 103 vía la línea 109 puede ser desde aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 3% en peso, desde aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 3% en peso, desde aproximadamente 1,5% en peso a aproximadamente 2,5% en peso, desde aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 4% en peso, desde aproximadamente 3% en peso a aproximadamente 8% en peso, desde aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso, desde aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 30% en peso, desde aproximadamente 15% en peso a aproximadamente 25% en peso, desde aproximadamente 18% en peso a aproximadamente 26% en peso, desde aproximadamente 19% en peso a aproximadamente 22% en peso, o desde aproximadamente 13% en peso a aproximadamente 27% en peso, basado en la cantidad del uno o más monómeros consumidos en el reactor 101. La cantidad de alimentación introducida a la boquilla 103 vía la línea 109 puede ser menor de aproximadamente 40% en peso, menor de aproximadamente 30% en peso, menor de aproximadamente 25% en peso, menor de aproximadamente 20% en peso, menor de aproximadamente 15% en peso, menor de aproximadamente 10% en peso, menor de aproximadamente 7% en peso, menor de aproximadamente 5% en peso, o menor de aproximadamente 2% en peso, basado en la cantidad de cualquier olefina consumida en el reactor 101. La cantidad de olefinas puede incluir olefinas introducidas vía la línea 137, la línea de reciclado 140, y/o la alimentación en la línea 109. En otro ejemplo, la cantidad de alimentación introducida a la boquilla 103 vía la línea 109 puede ser desde aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 3% en peso, desde aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 3% en peso, desde aproximadamente 1,5% en peso a aproximadamente 2,5% en peso, desde aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 4% en peso, desde aproximadamente 3% en peso a aproximadamente 8% en peso, desde aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso, desde aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 30% en peso, desde aproximadamente 15% en peso a aproximadamente 25% en peso, desde aproximadamente 18% en peso a aproximadamente 26% en peso, desde aproximadamente 19% en peso a aproximadamente 22% en peso, o desde aproximadamente 13% en peso a aproximadamente 27% en peso, basado en la cantidad de cualquier olefina consumida en el reactor 101. En algunas formas de realización, la cantidad de alimentación introducida a la boquilla 103 vía la línea 109 puede ser mayor que la cantidad del uno o más monómeros consumidos en el reactor 101, por ejemplo, durante la iniciación del reactor, condiciones de parado, y/o apagado.

Como se muestra en la Figura 1, la alimentación introducida vía la línea 109 y el catalizador introducido vía la línea 105 a la boquilla 103 pueden cada uno fluir a través de la boquilla 103 sin mezclarse o de otra forma ponerse en contacto el uno con el otro dentro de la boquilla 103, sino que en vez de ello se pueden mezclar el uno con el otro dentro del lecho fluido 115. Por ejemplo, cuando salen de la boquilla 103 el catalizador y la alimentación pueden mezclarse, unirse, combinarse, o de otra forma ponerse en contacto el uno con el otro dentro del lecho fluido 115. Además de ponerse en contacto el uno con el otro, cuando salen de la boquilla 103 el catalizador y la alimentación pueden mezclarse, unirse, combinarse, o de otra forma ponerse en contacto con uno o más monómeros, partículas de catalizador, partículas de polímero, gases inertes, y/o líquidos inertes que pueden constituir o formar el lecho fluido 115. Aunque no se muestra, otro diseño adecuado de la boquilla puede mezclar, unir, combinar, o de otra forma poner en contacto la alimentación introducida vía la línea 109 a la boquilla 103 y el catalizador introducida vía la línea 105 a la boquilla 103 dentro de la boquilla 103. Tampoco se muestra, otro diseño de la boquilla adecuado que puede mezclar, unir, combinar, o de otra manera poner en contacto la alimentación en la línea 109 y el catalizador en la línea 105 antes de la introducción a la boquilla 103 para formar una mezcla de alimentación y catalizador y la mezcla se puede introducir a la boquilla 103. Boquillas ilustrativas pueden ser similares a aquellas expuestas y descritas en los documentos de patente de los Estados Unidos números: 5.693.727; 5.962.606; 6.075.101; 6.211.310; 6.489.408; 6.500.905; y 7.989.562; publicaciones de solicitud de patente de los Estados Unidos números: 20100298493 y 20100041841; y documentos de patente internacional números: WO/2002/038629A2; WO/2008/042177A1; WO/2008/042078A1; y WO/2008/042182A1.

El intercambiador de calor 125 puede ser o incluir cualquier aparato o sistema capaz de aumentar la temperatura de la alimentación en la línea 123 a una temperatura mayor que la temperatura ambiente. El intercambiador de calor 123 puede transferir indirectamente calor de un medio de transferencia de calor a la alimentación en la línea 123. Los intercambiadores de calor ilustrativos 125 pueden ser o incluir uno o más de concha y tubo, placa y marco, placa y aleta, espiral herida, espiral enrollada, tubo en U, torre de agua, ventiladores, de combustión, por ejemplo, de combustión de gas, y/o intercambiadores de calor de tipo bayoneta. En una o más formas de realización, el uno o más intercambiadores de calor pueden también incluir estructuras de mayor superficie (por ejemplo, aletas, mezcladores estáticos, estriados, embalaje conductor de calor, proyecciones que causan turbulencias, o cualquier combinación de los mismos), y similares.

La temperatura del catalizador en la línea 105 puede estar desde un punto bajo de aproximadamente -10°C , aproximadamente 0°C , aproximadamente 10°C , aproximadamente 15°C , o aproximadamente 20°C a un punto alto de aproximadamente 30°C , aproximadamente 40°C , aproximadamente 50°C , aproximadamente 60°C , aproximadamente 70°C , aproximadamente 80°C , aproximadamente 90°C , o aproximadamente 100°C cuando se introduce en la boquilla 103, con cualquier intervalo adecuado que comprende la combinación de cualesquiera de dos valores. Por ejemplo, la temperatura del catalizador en la línea 105 puede ser desde aproximadamente 15°C a aproximadamente 40°C , desde aproximadamente 10°C a aproximadamente 25°C , desde aproximadamente 20°C a aproximadamente 30°C , desde aproximadamente 15°C a aproximadamente 35°C , desde aproximadamente 20°C a aproximadamente 45°C , o desde aproximadamente 5°C a aproximadamente 40°C . En otro ejemplo, el catalizador en la línea 105 puede estar a la temperatura ambiente a la que el sistema de polimerización 100 está operando. En otro ejemplo, el catalizador en la línea 105 puede estar a una temperatura dentro de aproximadamente 1°C , aproximadamente 3°C , aproximadamente 5°C , aproximadamente 7°C , aproximadamente 10°C , aproximadamente 12°C , aproximadamente 15°C , aproximadamente 17°C , o aproximadamente 20°C de la temperatura ambiente.

El catalizador en la línea 105 puede ser o incluir cualquier catalizador o combinación de catalizadores. Catalizadores ilustrativos pueden incluir, pero no están limitados a, catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores basados en cromo, catalizadores de metaloceno, y otros compuestos catalíticos que contienen sitios de polimerización uniforme catalizadores de sitio único incluyendo catalizadores que contienen elementos del grupo 15, catalizadores bimetálicos, y catalizadores mixtos. El catalizador también puede incluir AlCl_3 , cobalto, hierro, paladio, cromo/óxido de cromo o catalizadores de "Phillips". Cualquier catalizador puede ser usado solo o en combinación con cualquier otro catalizador.

Los catalizadores ilustrativos de Ziegler-Natta se describen en los documentos de patente europea números EP 0103120; EP 1102503; EP 0231102; EP 0703246; los documentos de patente de los Estados Unidos números RE 33.683; 4.115.639; 4.077.904; 4.302.565; 4.302.566; 4.482.687; 4.564.605; 4.721.763; 4.879.359; 4.960.741; 5.518.973; 5.525.678; 5.288.933; 5.290.745; 5.093.415; y 6.562.905; y la publicación de solicitud de patente de los Estados Unidos número 2008/0194780. Ejemplos de tales catalizadores incluyen los que comprenden óxidos, alcóxidos y haluros de metales de transición de los grupos 4, 5 o 6, o óxidos, alcóxidos y haluros de titanio, zirconio o vanadio; opcionalmente en combinación con un compuesto de magnesio, donadores de electrones internos y/o externos (alcoholes, éteres, siloxanos, etc.), alquilo y haluros de alquilo de aluminio o boro, y soportes de óxido inorgánico.

Catalizadores de cromo adecuados pueden incluir cromatos disustituídos, tales como $\text{CrO}_2(\text{OR})_2$; donde R es trifenilsilano o un alquilo terciario polialcíclico. El sistema catalítico de cromo puede además incluir CrO_3 , cromoceno, cromato de sililo, cloruro de cromilo (CrO_2Cl_2), cromo-2-etil-hexanoato, cromo acetilacetato ($\text{Cr}(\text{AcAc})_3$), y semejantes. Otros ejemplos no limitativos de catalizadores de cromo pueden ser como se discuten y describen en el documento de patente de los Estados Unidos número 6.989.344.

El sistema catalítico puede comprender un componente de catalizador de metaloceno. Los catalizadores de metaloceno están generalmente descritos en, 1 & 2 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS (John Scheirs & W. Kaminsky editores, John Wiley & Sons, Ltd. 2000); G. G. Hlatky en 181 COORDINATION CHEM. REV. 243-296 (1999) y para usar en la síntesis de polietileno en 1 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS 261-377 (2000). Los catalizadores de metaloceno pueden incluir compuestos de "medio sandwich" y "sandwich completo" que tiene uno o más ligandos de Cp (ciclopentadienilo) y ligandos isolobales para ciclopentadienilo ligados a al menos un átomo de metal del grupo 3 al grupo 12, y uno o más grupo(s) saliente(s) ligado(s) a al menos un átomo de metal.

Los ligandos Cp son uno o más anillos o sistema(s) de anillo(s), al menos una parte de los cuales incluyen sistemas enlazados π , tales como ligandos cicloalcadienilo y análogos heterocíclicos. Los anillo(s) o sistema(s) de anillo(s) típicamente comprenden átomos seleccionados del grupo 13 a 16, y, en algunas formas de realización, los átomos que forman los ligandos Cp se seleccionan de carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, fósforo, germanio, boro, aluminio, y combinaciones de los mismos, donde el carbono supone al menos el 50% de los miembros del anillo. Por ejemplo, los ligando(s) Cp pueden seleccionarse de ligandos de ciclopentadienilo sustituido o no sustituido y ligandos isolobales para ciclopentadienilo. Ejemplos no limitativos de tales ligandos incluyen el ciclopentadienilo, ciclopentafenantrenilo, indenilo, bencindenilo, fluorenilo, octahidrofluorenilo, ciclooctatetraenilo, ciclopentaciclododeceno, fenantrendenilo, 3,4-benzofluorenilo, 9-fenilfluorenilo, 8-H-ciclopent[a]acenaftilenilo, 7-H-dibenzofluorenilo, indeno[1,2-9]antreno, tiofenindenilo, tiofenofluorenilo, versiones hidrogenadas de los mismos (por

ejemplo, 4,5,6,7-tetrahidroindenilo, o "H₄ Ind"), versiones sustituidas de los mismos (como se discute y describe en más detalle a continuación), y versiones heterocíclicas de los mismos.

El átomo de metal "M" del compuesto de metalloceno se puede seleccionar de los átomos de los Grupos 3 a 12 y átomos del Grupo lantánido; o se puede seleccionar de los átomos de los Grupos 3 a 10; o se pueden seleccionar de Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, y Ni; o se puede seleccionar de los átomos de los Grupos 4, 5, y 6; o pueden ser átomos de Ti, Zr, o Hf; o puede ser Hf; o puede ser Zr. El estado de oxidación del átomo de metal "M" puede variar de 0 a +7; o puede ser +1, +2, +3, +4 o +5; o puede ser +2, +3, o +4. Los grupos que se unen al átomo metálico "M" son de tal modo que los compuestos descritos más adelante en las fórmulas y estructuras son neutrales eléctricamente, a menos que se indique otra cosa. El o los ligandos Cp forman al menos un enlace químico con el átomo metálico M para formar el "compuesto catalizador de metalloceno". Los ligandos Cp se diferencian de los grupos salientes unidos al átomo de metal M, en que éstos no son altamente susceptibles a las reacciones de sustitución/abstracción.

El componente catalizador de metalloceno puede incluir compuestos representados por la estructura (I):



donde M es como se describió anteriormente; cada X está unida químicamente a M; cada grupo Cp está unido químicamente a M; y n es 0 o un número entero de 1 a 4. En algunas formas de realización, n es 0 o 1 o 2.

Los ligandos representados por Cp^A y Cp^B en la estructura (I) pueden ser los mismos o diferentes ligandos de ciclopentadienilo o ligandos isolobales de ciclopentadienilo, cualquiera de los dos o ambos, que pueden contener heteroátomos y cualquiera de los dos o ambos, que pueden ser sustituidos con un grupo R. Por ejemplo, Cp^A y Cp^B pueden seleccionarse independientemente de ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo, y derivados sustituidos de cada uno.

Independientemente, cada Cp^A y Cp^B de la estructura (I) puede ser sustituido o no 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 de 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, alcarilenilo, haluro, haloalquilo, haloalquenilo, haloalquinilo, heteroalquilo, heterociclo, heteroarilo, grupos que contienen heteroátomos, sililo, borilo, fosfino, fosfina, amino, amina, cicloalquilo, acilo, aroilo, alquiltiol, dialquilamina, alquilamido, alcóxicarbonilo, ariloxycarbonilo, carbamoilo, alquil- y dialquil-carbamoilo, aciloxi, acilamino, aroilamino, y combinaciones de los mismos.

Más en particular ejemplos no limitativos de sustituyentes alquilo R asociado con la estructura (I) incluye los grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo, fenilo, metilfenilo, y terc-butilfenilo y semejantes, incluyendo todos sus isómeros, por ejemplo butilo terciario, isopropilo, y semejantes. 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 y similares; radicales organometaloides sustituidos con halocarbilo, que incluyen tris(trifluorometil)sililo, metilbis(difluorometil)sililo, bromometildimetilgermilo y semejantes; y radicales de boro disustituidos que incluyen, por ejemplo, dimetilboro; y radicales del Grupo 15 disustituidos que incluyen dimetilamina, dimetilfosfina, difenilamina, metilfenilfosfina, radicales del 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 y semejantes. En algunas formas de realización, 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 de, 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 estructura (I), anterior, y las estructuras (II) - (Va-d), a continuación, está independientemente seleccionada de: por ejemplo, iones de halógeno, hidruros, hidrocarbilos, hidrocarbilos inferiores, hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbilos, alquilos, alquilos inferiores, alquilos sustituidos, heteroalquilos, alquenilos, alquenilos inferiores, alquenilos sustituidos, heteroalquenilos, alquinilos, alquinilos inferiores, alquinilos sustituidos, heteroalquinilos, alcoxis, alcoxis inferiores, ariloxis, hidroxilos, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, tioxis, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alcarilos, alcarilenos, haluros, haloalquilos, haloalquenilos, haloalquinilos, heteroalquilos, heterociclos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomos, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltios, alquiltios inferiores, dialquilaminas, alquilamidos, alcóxicarbonilos, ariloxycarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquil-carbamoilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos, y combinaciones de los mismos. En algunas formas de realización, X es un alquilo C₁ a C₁₂, alquenilos C₂ a C₁₂, arilos C₆ a C₁₂, alquilarilos C₇ a C₂₀, alcoxis C₁ a C₁₂, ariloxis C₆ a C₁₆, alquilariloxis C₇ a C₁₈, fluoroalquilos C₁ a C₁₂, fluoroarilos C₆ a C₁₂, o hidrocarburos que contienen heteroátomos C₁ a C₁₂ y derivados sustituidos de los mismos. X puede seleccionarse de hidruro, iones de halógeno, alquilos C₁ a C₆, alquenilos C₂ a C₆, alquilarilos C₇ a C₁₈, alcoxilos C₁ a

C₆, ariloxis C₆ a C₁₄, alquilariloxis C₇ a C₁₆, alquilcarboxilatos C₁ a C₆, alquilcarboxilatos fluorados C₁ a C₆, arilcarboxilatos C₆ a C₁₂, alquilarilcarboxilatos C₇ a C₁₈, fluoroalquilos C₁ a C₆, fluoroalquenos C₂ a C₆, o fluoroalquilarilos C₇ a C₁₈; o X puede seleccionarse de hidruro, cloruro, fluoruro, metilo, fenilo, fenoxi, benzoxi, tosilo, fluorometilos, y fluorofenilos; o X puede seleccionarse de alquilos C₁ a C₁₂, alquenos C₂ a C₁₂, arilos C₆ a C₁₂, alquilarilos C₇ a C₂₀, alquilos sustituidos C₁ a C₁₂, arilos sustituidos C₆ a C₁₂, alquilarilos sustituidos C₇ a C₂₀ y alquilos que contienen heteroátomos C₁ a C₁₂, arilos que contienen heteroátomos C₁ a C₁₂, y alquilarilos que contienen heteroátomos C₁ a C₁₂; o X puede seleccionarse de cloruro, fluoruro, alquilos C₁ a C₆, alquenos C₂ a C₆, alquilarilos C₇ a C₁₈, alquilos halogenados C₁ a C₆, alquenos halogenados C₂ a C₆, y alquilarilos halogenados C₇ a C₁₈; o X puede seleccionarse de fluoruro, metilo, etilo, propilo, fenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, fluorometilos (mono-, di- y tri-fluorometilos), y fluorofenilos (mono-, di-, tri-, tetra- y penta-fluorofenilos). En algunas formas de realización, al menos una X es un grupo ariloxi halogenado o un derivado del mismo. Por ejemplo, al menos una X puede ser un grupo pentafluorofenoxi.

El componente de catalizador de metaloceno puede incluir aquellos metalocenos de estructura (I) donde Cp^A y Cp^B se unen el uno al otro por al menos un grupo de puente, (A), tal que la estructura está representada por la estructura (II):



Estos compuestos de puente representados por la estructura (II) son conocidos como "metalocenos de puente". Cp^A, Cp^B, M, X y n en la estructura (II) son como se definió anteriormente para la estructura (I); y en donde cada ligando Cp está enlazado químicamente a M, y (A) está enlazada químicamente a cada Cp. Ejemplos no limitativos de grupos de puente (A) incluyen alquilos divalentes, alquilos inferiores divalentes, alquilos sustituidos divalentes, heteroalquilos divalentes, alquenos divalentes, alquenos divalentes inferiores, alquenos divalentes sustituidos, heteroalquenos divalentes, alquenos divalentes inferiores, alquenos divalentes sustituidos, heteroalquenos divalentes, alcoxis divalentes, alcoxis divalentes inferiores, ariloxis divalentes, alquiltios divalentes, alquiltios divalentes inferiores, ariltios divalentes, arilos divalentes, arilos divalentes sustituidos, heteroarilos divalentes, aralquilos divalentes, aralquenos divalentes, alcarilos divalentes, alcarilenos divalentes, haloalquilos divalentes, haloalquenos divalentes, haloalquenos divalentes, heteroalquilos divalentes, heterociclos divalentes, heteroarilos divalentes, grupos que contienen heteroátomos divalentes, hidrocarbilos divalentes, hidrocarbilos inferiores divalentes, hidrocarbilos sustituidos divalentes, heterohidrocarbilos divalentes, sililos divalentes, borilos divalentes, fosfinos divalentes, fosfinas divalentes, aminos divalentes, aminas divalentes, éteres divalentes, y tioéteres divalentes. Ejemplos no limitativos adicionales de grupo de puente A, incluyen grupos hidrocarbonados divalentes que contienen al menos un átomo del Grupo 13 al 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 de puente (A) puede también contener grupos de sustituyentes R como se definió anteriormente para la estructura (I) que incluyen radicales de halógenos y hierro. Ejemplos no limitativos más particulares de grupo de puente (A) están representados por alquilo C₁ a C₆, alquilo 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 formas de realización, el componente catalítico de metaloceno de puente de fórmula (II) tiene dos o más grupos de puente (A).

Otros ejemplos no limitativos de grupo de puente (A), en la estructura II, incluyen metileno, etileno, etilideno, propilideno, isopropilideno, difenilmetileno, 1,2-dimetiletieno, 1,2-difeniletieno, 1,1,2,2-tetrametiletieno, 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 formas de realización, en la estructura II, el grupo de puente (A) también puede ser cíclico, que comprende, de 4 a 10 miembros de anillo o de 5 a 7 miembros de anillo. Los miembros del anillo pueden seleccionarse de los elementos mencionados anteriormente, o de uno o más de B, C, Si, Ge, N y O. Ejemplos no limitantes de estructuras de anillo que pueden estar presentes como una parte del resto de puente son ciclobutilideno, ciclopentilideno, ciclohexilideno, cicloheptilideno, ciclooctilideno y los correspondientes anillos donde uno o dos átomos de carbono están 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 Cp pueden ser o cis, o trans o una combinación de los mismos.

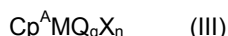
Los grupos de puente cíclicos (A) pueden ser saturados o insaturados y/o portan uno o más sustituyentes y/o se fusionan con una o más de otras estructuras de anillo. Si están presentes, el uno o más sustituyentes pueden ser un hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo tal como metilo) o halógeno (por ejemplo F, Cl). El uno o más grupos Cp con cuales restos de puente cíclico anteriores pueden opcionalmente fusionarse pueden ser saturados o insaturados y se seleccionan de aquellos que tienen de 4 a 10, más particularmente 5, 6, o 7 miembros de anillo (seleccionados de C, N, O y S en una forma de 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.

- 5 En algunas formas de realización, los ligandos Cp^A y Cp^B de las estructuras (I) y (II) pueden ser diferentes unos de otros, o en otras formas de realización pueden ser los mismos.

El componente catalítico de metalloceno puede incluir compuestos de metalloceno de monoligando, tales como componentes catalíticos de monociclopentadienilo, como se describe en el documento de patente internacional WO 93/08221.

- 10 El componente catalítico de metalloceno puede ser un metalloceno no de puente de "medio sandwich" representado por la estructura (III):



donde Cp^A se define como para los grupos Cp en la estructura (I) y es un ligando que está unido a M; cada Q está unida independientemente a M; Q está también unida a Cp^A en una forma de realización; X es un grupo saliente como se describió en la anterior estructura (I); n varía de 0 a 3, o es 1 o 2; q varía de 0 a 3, o es 1 o 2.

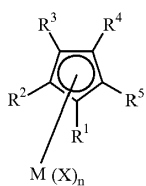
- 15 Cp^A puede seleccionarse de ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, florenilo, versiones sustituidas de los mismos, y combinaciones de los mismos. En la estructura (III), Q puede ser seleccionado de ROO^- , RO^- , $R(O)^-$, $-NR-$, $-CR_2-$, $-S-$, $-NR_2$, $-CR_3$, $-SR$, $-SiR_3$, $-PR_2$, $-H$, y grupos arilo sustituidos y no sustituidos, en donde R se selecciona de hidrocarbilos, hidrocarbilos inferiores, hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbilos, alquilos, alquilos inferiores, alquilos sustituidos, heteroalquilos, alquilenos, alquilenos inferiores, alquilenos sustituidos, heteroalquilenos, alquiniolos, alquiniolos inferiores, alquiniolos sustituidos, heteroalquiniolos, alcoxis, alcoxis inferiores, ariloxis, hidroxilos, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, tioxis, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alcarilos, alcarilenos, haluros, haloalquilos, haloalquilenos, haloalquiniolos, heteroalquilos, heterociclos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomos, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidas, alcoxicarbonilos, ariloxycarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquil-carbamoilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos, y combinaciones de los mismos. R puede seleccionarse de alquilos C_1 a C_6 , arilos C_6 a C_{12} , alquilaminas C_1 a C_6 , alquilarilaminas C_6 a C_{12} , alcoxis C_1 a C_6 , ariloxis C_6 a C_{12} , y semejantes. Ejemplos no limitativos de Q incluyen restos de carbamatos C_1 a C_{12} , carboxilatos C_1 a C_{12} (por ejemplo, pivalato), alilo C_2 a C_{20} , y heteroalilo C_2 a C_{20} .

- 30 Descritos de otra manera, los metallocenos de "medio sandwich" anteriores pueden describirse como en la estructura (IV), tal como se ha descrito en, por ejemplo, el documento de patente de los Estados Unidos número US 6.069.213:

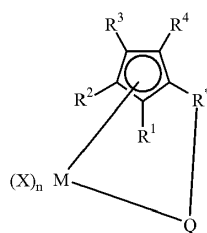


- 35 en donde M, Cp^A , X y n son como se definió anteriormente; y $Q_2 GZ$ forma una unidad de ligando polidentado (por ejemplo, pivalato) en donde al menos uno de los grupos Q forma un enlace con M, y es definido tal que cada Q es independientemente seleccionado de $-O-$, $-NR-$, $-CR_2-$ y $-S-$; G es o bien carbono o silicio; y Z se selecciona de R, $-OR$, $-NR_2$, $-CR_3$, $-SR$, $-SiR_3$, $-PR_2$, e hidruro, siempre que cuando Q es $NR-$, Z se seleccione de $-OR$, $-NR_2$, $-SR$, $-SiR_3$, $-PR_2$; y siempre que la valencia neutra para Q esté satisfecha por Z; y donde cada R se selecciona independientemente de hidrocarbilos, hidrocarbilos inferiores, hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbilos, alquilos, alquilos inferiores, alquilos sustituidos, heteroalquilos, alquilenos, alquilenos inferiores, alquilenos sustituidos, heteroalquilenos, alquiniolos, alquiniolos inferiores, alquiniolos sustituidos, heteroalquiniolos, alcoxis, alcoxis inferiores, ariloxis, hidroxilos, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, tioxis, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alcarilos, alcarilenos, haluros, haloalquilos, haloalquilenos, haloalquiniolos, heteroalquilos, heterociclos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomos, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidas, alcoxicarbonilos, ariloxycarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquil-carbamoilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos, y combinaciones de los mismos, o cada R puede seleccionarse de grupos que contienen heteroátomos C_1 a C_{10} , alquilos C_1 a C_{10} , arilos C_6 a C_{12} , alquilarilos C_6 a C_{12} , alcoxis C_1 a C_{10} , y ariloxis C_6 a C_{12} ; donde T es un grupo de puente seleccionado de alquilenos C_1 a C_{10} , arilenos C_6 a C_{12} y grupos que contienen heteroátomos C_1 a C_{10} , y grupos heterocíclicos C_6 a C_{12} ; donde cada grupo T forma un puente con grupos " $Cp^A M (Q_2 GZ) X_n$ " adjacientes, y está unido químicamente a los grupos Cp^A ; y donde m es un número entero de 1 a 7 o m es un número entero de 2 a 6.

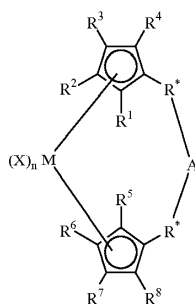
El componente catalítico de metalloceno puede ser descrito más específicamente en las estructuras (Va-i), (Va-ii), (Vb), (Vc), (Vd), (Ve), y (Vf):



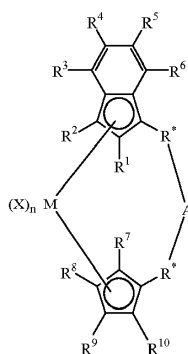
(Va-i)



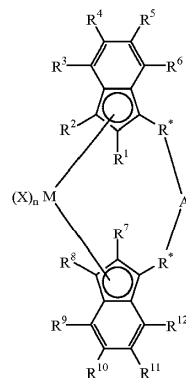
(Va-ii)



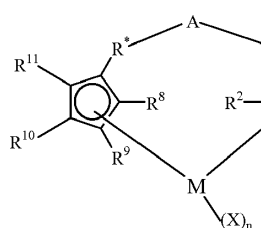
(Vb)



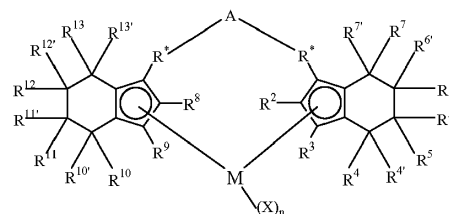
(Vc)



(Vd)



(Ve)



(Vf)

En las estructuras (Va-i) a (Vf), M puede seleccionarse de los átomos del Grupo 3 al Grupo 12; o puede seleccionarse de los átomos del Grupo 3 al Grupo 10; o puede seleccionarse de los átomos del Grupo 3 al Grupo 6; o puede seleccionarse de los átomos del Grupo 4; o puede seleccionarse de Zr o Hf; o puede ser Zr.

En las estructuras (Va-i) a (Vf), Q puede seleccionarse de hidrocarbilos, hidrocarbilos inferiores, hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbilos, alquilos, alquilos inferiores, alquilos sustituidos, heteroalquilos, alquenilos, alquenilos inferiores, alquenilos sustituidos, heteroalquenilos, alquinilos, alquinilos inferiores, alquinilos sustituidos, heteroalquinilos, alcoxis, alcoxis inferiores, ariloxis, hidroxilos, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, tioxis, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alcarilos, alcarilenos, haluros, haloalquilos, haloalquenilos, haloalquinilos, heteroalquilos, heterociclos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomos, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltios, dialquilaminas, alquilaminas, alcoxycarbonilos, ariloxycarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquil-carbamoilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos, alquilenos, arilos, arilenos, alcoxis, ariloxis, aminas, arilaminas (por ejemplo, piridil) alquilaminas, fosfinas, alquifosfinas, alquilos sustituidos, arilos sustituidos, alcoxis sustituidos, ariloxis sustituidos, aminas sustituidas, alquilaminas sustituidas, fosfinas sustituidas, alquifosfinas sustituidas, carbamatos, heteroalilos, carboxilatos (ejemplos no limitativos de carbamatos adecuados y carboxilatos incluyen trimetilacetato, trimetilacetato, metilacetato, p-toluenato, benzoato, dietilcarbamato, y dimetilcarbamato), alquilos fluorados, arilos fluorados, y alquilcarboxilatos fluorados; en donde los grupos saturados que definen Q pueden comprender de 1 a 20 átomos de carbono; y en donde los grupos aromáticos pueden comprender de 5 a 20 átomos de carbono.

En las estructuras (Va-ii) a (Vf), cada R* puede seleccionarse independientemente de alquilos divalentes, alquilos inferiores divalentes, alquilos sustituidos divalentes, heteroalquilos divalentes, alquenilos divalentes, alquenilos inferiores divalentes, alquenilos divalentes sustituidos, heteroalquenilos divalentes, alquinilos divalentes, alquinilos divalentes inferiores, alquinilos divalentes sustituidos, heteroalquinilos divalentes, alcoxis divalentes, alcoxis divalentes inferiores, ariloxis divalentes, alquiltios divalentes, alquiltios divalentes inferiores, ariltios divalentes, arilos divalentes, arilos divalentes sustituidos, heteroarilos divalentes, aralquilos divalentes, aralquilenos divalentes,

alcarilos divalentes, alcarilenos divalentes, haloalquilos divalentes, haloalquenos divalentes, haloalquinos divalentes, heteroalquilos divalentes, heterociclos divalentes, heteroarilos divalentes, grupos que contienen heteroátomos divalentes, hidrocarbilos divalentes, hidrocarbilos inferiores divalentes, hidrocarbilos sustituidos divalentes, heterohidrocarbilos divalentes, sililos divalentes, borilos divalentes, fosfinos divalentes, fosfinas divalentes, aminos divalentes, aminas divalentes, éteres divalentes, y tioéteres divalentes. En algunas formas de realización, cada R* puede seleccionarse independientemente de hidrocarbilenos divalentes e hidrocarbilenos que contienen heteroátomos; o pueden seleccionarse de alquilenos, alquilenos sustituidos, e hidrocarbilenos que contienen heteroátomos; o se pueden seleccionar de alquilenos C₁ a C₁₂, alquilenos sustituidos C₁ a C₁₂, e hidrocarbilenos que contienen heteroátomos C₁ a C₁₂; o se pueden seleccionar de alquilenos C₁ a C₄. En algunas formas de realización de (Vb) a (Vf), ambos grupos R* son iguales.

En las estructuras (Va-i) a (Vf), A es como se describió anteriormente para (A) en la estructura (II). En algunas formas de realización, A puede seleccionarse de un enlace químico, -O-, -S-, -SO₂-, NR-, =SiR₂, =GeR₂, =SnR₂, -R₂SiSiR₂-, RP=, alquilenos C₁ a C₁₂, alquilenos sustituidos C₁ a C₁₂, hidrocarburos cíclicos divalentes C₄ a C₁₂, y grupos arilo sustituidos y no sustituidos; o pueden seleccionarse de hidrocarburos cíclicos C₅ a C₈, -CH₂CH₂-, =CR₂, y =SiR₂.

En las estructuras (Va-i) a (Vf), cada R puede seleccionarse independientemente de alquilos, cicloalquilos, arilos, alcoxis, fluoroalquilos, e hidrocarburos que contienen heteroátomos; o pueden seleccionarse de alquilos C₁ a C₆, fenilos sustituidos, fenilo, y alcoxis C₁ a E₆; o pueden seleccionarse de metoxi, metilo, fenoxi, y fenilo. En algunas formas de realización, A puede estar ausente, en cuyo caso cada R* se define como para R¹-R¹³, cada X es como se describió anteriormente en (I); n es un número entero de 0 a 4, y de 1 a 3 en otra forma de realización, y 1 o 2 en aún otra forma de realización; y R¹ a R¹³ se seleccionan independientemente de radicales de hidrógeno, hidrocarbilos inferiores, hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbilos, alquilos, alquilos inferiores, alquilos sustituidos, heteroalquilos, alquenos, alquenos inferiores, alquenos sustituidos, heteroalquenos, alquinos, alquinos inferiores, alquinos sustituidos, heteroalquinos, alcoxis, alcoxis inferiores, ariloxis, hidroxilo, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, tioxis, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alcarilos, alcarilenos, haluros, haloalquilos, haloalquenos, haloalquinos, heteroalquilos, heterociclos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomos, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltios, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxycarbonilos, ariloxycarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquil-carbamoilos, aciloxis, acilaminos y aroilaminos. R¹ a R¹³ puede también seleccionarse independientemente de alquilos C₁ a C₁₂, alquenos C₂ a C₁₂, arilos C₆ a C₁₂, alquilarilos C₇ a C₂₀, alcoxis C₁ a C₁₂, fluoroalquilos C₁ a C₁₂, fluoroarilos C₆ a C₁₂, hidrocarburos que contienen heteroátomos C₁ a C₁₂ y derivados sustituidos de los mismos; o pueden seleccionarse de un radical hidrógeno, radical de flúor, radical de cloro, radical de bromo, alquilo C₁ a C₆, alquenos C₂ a C₆, alquilarilos C₇ a C₁₈, fluoroalquilos C₁ a C₆, fluoroalquenos C₂ a C₆, o fluoroalquilarilos C₇ a C₁₈; o puede seleccionarse de radical de hidrógeno, radical de flúor, radical de cloro, grupos de metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, butilo terciario, hexilo, fenilo, 2,6-di-metilfenilo, y 4-tercbutilfenilo; en donde los grupos R adyacentes pueden formar un anillo saturado, parcialmente saturado o completamente saturado.

La estructura del componente catalítico de metaloceno representada por las estructuras (Va-i) y (Va-ii) puede tomar muchas formas tal como se divulga en, por ejemplo, los documentos de patente de los Estados Unidos, números US 5.026.798, US 5.703.187, y US 5.747.406, que incluye una estructura dimérica u oligomérica, tal como se divulga en, por ejemplo, los documentos de patente de los Estados Unidos, números US 5.026.798 y US 6.069.213.

En una forma de realización particular del metaloceno representado en la estructura (Vd), R¹ y R² forman un sistema de anillo conjugado de seis miembros de carbono que pueden o no estar sustituidos.

Se contempla que los componentes catalíticos de metaloceno descritos anteriormente incluyan sus isómeros estructurales u ópticos o enantiómeros (mezcla racémica), y pueden ser enantiómeros puros en una forma de realización. Como se usa en este documento, un componente catalítico de metaloceno único, puenteado, sustituido asimétricamente que tiene un isómero racémico y/o meso no constituye, por sí mismo, al menos dos componentes catalíticos de metaloceno puenteados diferentes. El "compuesto catalítico de metaloceno", también referido en la presente memoria como el "componente catalítico de metaloceno" puede comprender cualquier combinación de cualquier "forma de realización" descrita en el presente documento.

Otros metalocenos adecuados incluyen pero no están limitados a los metalocenos descritos en los documentos de patente de los Estados Unidos citados anteriormente, así como aquellos descritos en los documentos de patente de los Estados Unidos números 7.179.876, 7.169.864, 7.157.531, 7.129.302, 6.995.109, 6.958.306, 6.884.748, 6.689.847, publicación de solicitud de patente de los Estados Unidos número 2007/0055028, y documentos de solicitud PCT publicados números WO 97/22635, WO 00/69922, WO 01/30860, WO 01/30861, WO 02/46246, WO 02/50088, WO 04/026921, y WO 06/019494. Catalizadores adicionales adecuados para uso en el presente documento incluyen aquellos descritos en los documentos de patente de los Estados Unidos números 6.309.997, 6.265.338, publicación de solicitud de patente de los Estados Unidos número 2006/019925, y los artículos siguientes: Chem Rev 2000, 100, 1253, Resconi; Chem Rev 2003, 103, 283; Chem Eur. J. 2006, 12, 7546 Mitsui; J Mol Catal A 2004, 213, 141; Macromol Chem Phys, 2005, 206, 1847; y J Am Chem Soc 2001, 123, 6847.

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 del Grupo 15, y hasta cuatro átomos del Grupo 15. Por ejemplo, el componente catalizador que contiene átomos del Grupo 15 puede ser un complejo de un metal del Grupo 4 y de uno a cuatro ligandos de tal modo, que el metal del Grupo 4 sea al menos coordinado 2, el resto o restos coordinantes incluyen al menos dos nitrógenos. Compuestos que contienen átomos del grupo 15 representativos se describen en el documento de patente internacional número WO 99/01460; en las publicaciones de los documentos de patente europea números EP0893454A1; EP 0894005A1; documentos de patente de los Estados Unidos números 5.318.935; 5.889.128; 6.333.389; y 6.271.325.

Los componentes de catalizadores que contienen átomos del grupo 15 pueden incluir complejos de imino fenol del grupo 4, complejos de bis amida del grupo 4, y complejos de piridilamida del grupo 4 que son activos para la polimerización de olefinas de cualquier grado.

Los componentes de de los catalizadores que contienen átomos del grupo 15 pueden describirse más particularmente mediante la estructura (VI).



donde β y γ son grupos que cada uno comprende al menos un átomo del grupo 14 al grupo 16; y β (cuando está presente) y γ son grupos ligados a M a través de entre 2 y 6 átomos del grupo 14 al grupo 16, al menos dos átomos son átomos del grupo 15. Más particularmente, β y γ son grupos seleccionados de grupos: alquilos, arilos, alquilarilos, e hidrocarburos de heterociclos, y combinaciones unidas químicamente de los mismos que contienen átomos del grupo 14 y grupo 15; o se seleccionan de: alquilos C_1 a C_{10} , arilos C_6 a C_{12} , alquilarilos C_6 a C_{18} , e hidrocarburos heterocíclicos C_4 a C_{12} , y combinaciones unidas químicamente de los mismos que contienen átomos del grupo 14 y del grupo 15; o se seleccionan de alquilaminas C_1 a C_{10} , alcoxis C_1 a C_{10} , alquilarilaminas C_6 a C_{20} , alquilariloxis C_6 a C_{18} , e hidrocarburos heterocíclicos que contienen nitrógeno C_4 a C_{12} , e hidrocarburos heterocíclicos que contienen nitrógeno alquilsustituido C_4 a C_{12} , y combinaciones unidas químicamente de los mismos; o están seleccionados de anilinos, piridilos, quinolilos, pirrolilos, pirimidilos, purinilos, imidazilos, indolilos, grupos alquilo C_1 a C_6 sustituidos seleccionados de anilinos, piridilos, quinolilos, pirrolilos, pirimidilos, purinilos, imidazilos, indolilos; grupos sustituidos de alquilaminas C_1 a C_6 seleccionados de anilinos, piridilos, quinolilos, pirrolilos, pirimidilos, purinilos, imidazilos, indolilos, anilinos sustituidos de amina, piridilos, quinolilos, pirrolilos, pirimidilos, purinilos, imidazilos, e indolilos; grupos sustituidos con hidroxilo seleccionados de anilinos, piridilos, quinolilos, pirrolilos, pirimidilos, purinilos, imidazilos, e indolilos; fenilaminas sustituidas con metilo, y combinaciones unidas químicamente de los mismos.

En la estructura (VI), α es un resto enlazador (o "puente") que, cuando está presente, forma un enlace químico con cada uno de β y γ , o dos γ s, formando así ligandos " $\gamma\alpha\gamma$ " o " $\gamma\alpha\beta$ " unidos a M; α puede también comprender un átomo del grupo 14 a grupo 16 que puede estar ligado a M a través de un átomo del grupo 14 a grupo 16. Más particularmente, α es un grupo divalente enlazador seleccionado de alquilos divalentes, alquilos inferiores divalentes, alquilos sustituidos divalentes, heteroalquilos divalentes, alquenos divalentes, alquenos inferiores divalentes, alquenos sustituidos divalentes, heteroalquenos divalentes, alquinos divalentes, alquinos inferiores divalentes, alquinos sustituidos divalentes, heteroalquinos divalentes, alcoxis divalentes, alcoxis inferiores divalentes, ariloxis divalentes, alquiltios divalentes, alquiltios inferiores divalentes, ariltios divalentes, arilos divalentes, arilos sustituidos divalentes, heteroarilos divalentes, aralquilos divalentes, aralquenos divalentes, alcarilos divalentes, alcarilenos divalentes, haloalquilos divalentes, haloalquenos divalentes, haloalquinos divalentes, heteroalquilos divalentes, heterociclos divalentes, heteroarilos divalentes, grupos que contienen heteroátomos divalentes, hidrocarbilos divalentes, hidrocarbilos inferiores divalentes, hidrocarbilos sustituidos divalentes, heterohidrocarbilos divalentes, sililos divalentes, borilos divalentes, fosfinos divalentes, fosfinas divalentes, aminos divalentes, aminas divalentes, éteres divalentes, tioéteres divalentes, alquilenos, arilenos, alquilenos, arilenos heterocíclicos, alquilarilenos, alquilenos que contienen heteroátomos, alquilenos que contienen heteroátomos, e hidrocarbonilenos heterocíclicos; o α puede ser seleccionado de alquilenos C_1 a C_{10} , alquilenos C_2 a C_{10} , arilenos C_6 a C_{12} , éteres divalentes C_1 a C_{10} , arilenos que contienen N o O C_6 a C_{12} , alquilenaminas C_2 a C_{10} , arilenaminas C_6 a C_{12} , y derivados sustituidos de los mismos.

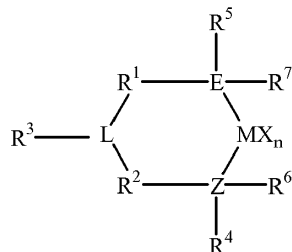
En la estructura (VI), a es un número entero de 0 a 2; o a es 0 o 1; o a es 1; b es un número entero de 0 a 2; y g es un número entero de 1 a 2. En algunas formas de realización, a es 1, b es 0, y g es 2. M puede seleccionarse de átomos del grupo 3 al grupo 12; o seleccionarse de átomos del grupo 3 a átomos del grupo 10; o seleccionarse de átomos del grupo 3 a átomos del grupo 6; o seleccionarse de Ni, Cr, Ti, Zr, y Hf; o seleccionarse de Zr y Hf. Cada X es como se definió anteriormente. n es un número entero de 0 a 4; o es un número entero de 1 a 3; o es 2 o 3.

Como se usa en este documento, "combinaciones químicamente unidas de los mismos" significa que grupos adyacentes, (o sea, grupos β y γ) pueden formar un enlace químico entre ellos; por ejemplo, los grupos β y γ están químicamente unidos a través de uno o más grupos α entre ellos.

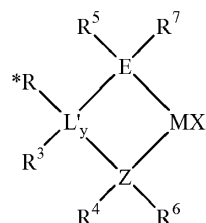
Tal como se usan en este documento, los términos "alquilenaminas", "arilenaminas", describen alquilaminas y arilaminas (respectivamente) que son deficientes por dos hidrógenos, así forman enlaces químicos con dos grupos γ adyacentes, o grupos β y γ adyacentes. Así, un ejemplo de una alquilenamina es $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$, y un

ejemplo de un hidrocarbilenos heterocíclico o arilenamina es $-\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ -(piridina divalente). Un "alquilenos-arilamina" es un grupo tal como, por ejemplo, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

Descrito de otra forma, el componente del catalizador que contiene el grupo 15 está representado por las estructuras (VII) y (VIII):



(VII)



(VIII)

en donde E y Z son elementos del grupo 15 seleccionados independientemente de nitrógeno y fósforo en una forma de realización; y nitrógeno en una forma de realización más particular, L y L' pueden o no pueden formar un enlace con M; y es un número entero que varía de 0 a 2 (cuando y es 0, los grupos L', *R y R³ están ausentes); M se selecciona de átomos del grupo 3 a átomos del grupo 5, o átomos del grupo 4, o se seleccionan de Zr y Hf; n es un número entero que varía de 1 a 4, o de 2 a 3; y cada X es como se definió anteriormente.

En la estructura (VII), L puede seleccionarse de átomos del grupo 15, átomos del grupo 16, los hidrocarbilenos que contienen átomos del grupo 15, y un hidrocarbilenos que contiene átomos del grupo 16; en donde R³ está ausente cuando L es un átomo del grupo 16. En algunas formas de realización, cuando R³ está ausente, L se selecciona de hidrocarbilenos heterocíclicos; o L se selecciona de nitrógeno, fósforo, anilinos, piridilos, quinolilos, pirrolilos, pirimidilos, purinilos, imidazilos, indolilos; grupos sustituidos de alquilo C₁ a C₆ seleccionados de anilinos, piridilos, quinolilos, pirrolilos, pirimidilos, purinilos, imidazilos, e indolilos; grupos sustituidos de alquilamina C₁ a C₆ seleccionados de anilinos, piridilos, quinolilos, pirrolilos, pirimidilos, purinilos, imidazilos, e indolilos; anilinos, piridilos, quinolilos, pirrolilos, pirimidilos, purinilos, imidazilos, e indolilos sustituidos de amina; grupos sustituidos con hidroxilo seleccionados de anilinos, piridilos, quinolilos, pirrolilos, pirimidilos, purinilos, imidazilos, e indolilos; fenilaminas sustituidas de metilo, derivados sustituidos de los mismos, y combinaciones ligadas químicamente de los mismos.

En la estructura (VIII), L' se selecciona de átomos del grupo 15, átomos de grupo 16 y átomos del grupo 14 en una forma de realización; y se selecciona de átomos del grupo 15 y 16 en una forma de realización más particular; y se selecciona de los grupos como se definió para L anteriormente en todavía una forma de realización más particular, en donde "EZL" y "EZL'" pueden ser referidos como un "ligando", los ligandos EZL y EZL' comprenden los grupos R* y R¹-R⁷.

En la estructura (VII), R¹ y R² son independientemente: grupos de puente divalentes seleccionados de alquilenos, arilenos, alquilenos que contienen heteroátomos, arilenos que contienen heteroátomos, alquilenos sustituidos, arilenos sustituidos y alquilenos que contienen heteroátomos sustituidos, en donde el heteroátomo se selecciona de silicio, oxígeno, nitrógeno, germanio, fósforo, boro y azufre; o se selecciona de alquilenos C₁ a C₂₀, arilenos C₆ a C₁₂, alquilenos que contienen un heteroátomo C₁ a C₂₀, y arilenos que contienen un heteroátomo C₆ a C₁₂; o se selecciona de $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-$, $-\text{C}_6\text{H}_{10}-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-$, y derivados sustituidos de los mismos, las sustituciones incluyen radicales alquilo C₁ a C₄, fenilos, y halógeno.

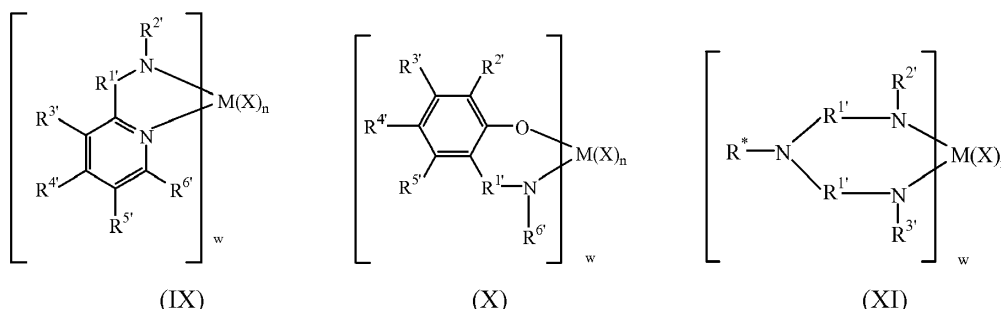
En la estructura (VIII), R³ puede estar ausente; o puede ser un grupo seleccionado de grupos de hidrocarbilo, radical de hidrógeno, radical de halógeno, y grupos que contienen heteroátomos; o puede seleccionarse de alquilos lineales, alquilos cíclicos, y alquilos ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

En la estructura (VIII), *R puede estar ausente; o puede ser un grupo seleccionado del radical de hidrógeno, grupos que contienen átomos del grupo 14, radicales de halógeno, y grupos que contienen heteroátomos.

En las estructuras (VII) y (VIII), R⁴ y R⁵ son independientemente: grupos seleccionados de alquilos, arilos, arilos sustituidos, alquilos cíclicos, alquilos cíclicos sustituidos, arilalquilos cíclicos, arilalquilos cíclicos sustituidos, y sistemas de anillos múltiples, en donde cada grupo tiene hasta 20 átomos de carbono, o entre 3 y 10 átomos de carbono; o se seleccionan de alquilos C₁ a C₂₀, arilos C₁ a C₂₀, arilalquilos C₁ a C₂₀, y grupos que contienen heteroátomos (por ejemplo PR₃, donde R es un grupo alquilo).

En las estructuras (VII) y (VIII), R⁶ y R⁷ están independientemente: ausentes; o son grupos seleccionados de radicales de hidrógeno, radicales de halógeno, grupos que contienen heteroátomos e hidrocarbilos; o se seleccionan de alquilos lineales, cíclicos o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono; en donde R¹ y R² pueden estar asociados uno con el otro, y/o R⁴ y R⁵ pueden estar asociados uno con el otro como a través de un enlace químico.

Descrito aún más particularmente, el componente de catalizador que contiene átomos del grupo 15 puede describirse como las formas de realización mostradas en las estructuras (IX), (X) y (XI) (donde "N" es nitrógeno):



en donde la estructura (IX) representa estructuras de piridilamida, la estructura (X) representa estructuras de iminofenol, y la estructura (XI) representa estructuras de bis(amida). En estas estructuras, w es un número entero de 1 a 3, o es 1 o 2, o es 1 en algunas formas de realización. M es un elemento del grupo 3 al grupo 13, o un elemento del grupo 3 al grupo 6, o un elemento del grupo 4 en algunas formas de realización. Cada X es independientemente seleccionada de radicales de hidrógeno, iones halógeno (deseablemente, aniones de flúor, cloro, y bromo); alquilos C₁ a C₆; fluoroalquilos C₁ a C₆, arilos C₆ a C₁₂; fluoroalquilos C₆ a C₁₂, alcoxis C₁ a C₆, ariloxis C₆ a C₁₂, y alquilariloxis C₇ a C₁₈. n es un número entero que varía de 0 a 4, o de 1 a 3, o de 2 a 3, o es 2 en algunas formas de realización.

Además, en las estructuras (IX), (X), y (XI), R^{1'} puede seleccionarse de hidrocarbilenos e hidrocarbilenos que contienen heteroátomos, o puede seleccionarse de -SiR₂-, alquilenos, arilenos, alquilenos y alquilenos sustituidos, alquilenos sustituidos y arilenos sustituidos; o pueden seleccionarse de -SiR₂-, alquilenos C₁ a C₆, arilenos C₆ a C₁₂, alquilenos sustituidos C₁ a C₆ y arilenos sustituidos C₆ a C₁₂, en donde R se selecciona de alquilos C₁ a C₆ y arilos C₆ a C₁₂.

Además, en las estructuras (IX), (X), y (XI), R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{4'}, R^{5'}, R^{6'} y R* se seleccionan independientemente de hidruro, alquilos C₁ a C₁₀, arilos C₆ a C₁₂, alquilarilos C₆ a C₁₈, hidrocarbilos heterocíclicos C₄ a C₁₂, alquilos sustituidos C₁ a C₁₀, arilos sustituidos C₆ a C₁₂, alquilarilos sustituidos C₆ a C₁₈, e hidrocarbilos heterocíclicos sustituidos C₄ a C₁₂ y combinaciones químicamente enlazadas de los mismos. En algunas formas de realización, R* está ausente. En algunas formas de realización, R*-N representa un grupo que contiene nitrógeno o un anillo tal como un grupo piridilo o un grupo piridilo sustituido que forma un puente por medio de grupos R^{1'}. En algunas formas de realización, R*-N está ausente, y los grupos R^{1'} forman un enlace químico uno con otro.

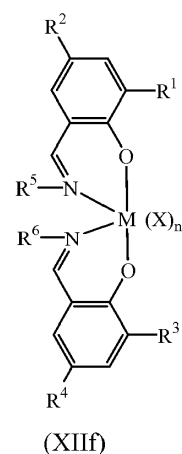
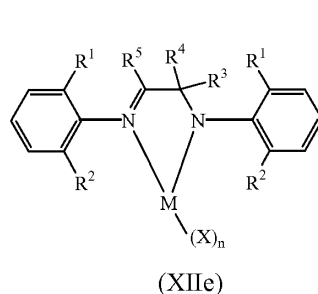
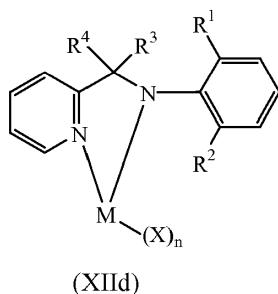
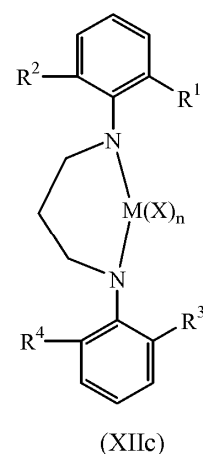
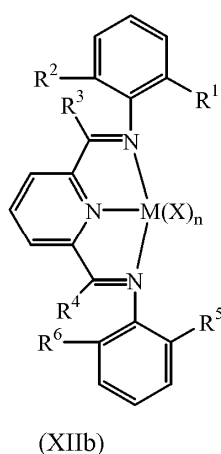
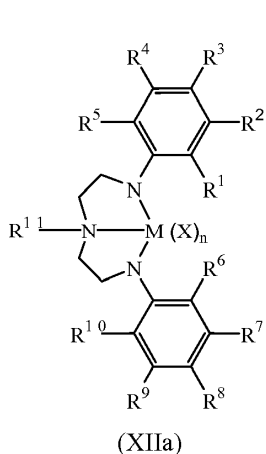
En algunas formas de realización de las estructuras (IX), (X), y (XI), R^{1'} se selecciona de metileno, etileno, 1-propileno, 2-propileno, =Si(CH₃)₂, =Si(fenilo)₂, -CH=, -C(CH₃)=, -C(fenilo)₂-, -C(fenilo)= (en donde "=" representa dos enlaces químicos), y similares.

En una forma de realización particular de la estructura (X), R^{2'} y R^{4'} se seleccionan de 2-metil-fenilo, 2-n-propil-fenilo, 2-isopropil-fenilo, 2-isobutil-fenilo, 2-tercbutil-fenilo, 2-fluoro-fenilo, 2-cloro-fenilo, 2-bromo-fenilo, 2-metil-4-clorofenilo, 2-n-propil-4-clorofenilo, 2-isopropil-4-clorofenilo, 2-isobutil-4-clorofenilo, 2-tercbutil-4-clorofenilo, 2-metil-4-fluorofenilo, 2-n-propil-4-fluorofenilo, 2-isopropil-4-fluorofenilo, 2-isobutil-4-fluorofenilo, 2-tercbutil-4-fluorofenilo, 2-metil-4-bromofenilo, 2-n-propil-4-bromofenilo, 2-isopropil-4-bromofenilo, 2-isobutil-4-bromofenilo, 2-tercbutil-4-bromofenilo, y semejantes.

En algunas formas de realización de las estructuras (IX) y (XI), R^{2'} y R^{3'} se seleccionan de 2-metil-fenilo, 2-n-propil-fenilo, 2-isopropil-fenilo, 2-isobutil-fenilo, 2-tercbutil-fenilo, 2-fluoro-fenilo, 2-cloro-fenilo, 2-bromo-fenilo, 4-metil-fenilo, 4-n-propil-fenilo, 4-isopropil-fenilo, 4-isobutil-fenilo, 4-tercbutil-fenilo, 4-fluoro-fenilo, 4-cloro-fenilo, 4-bromo-fenilo, 6-metil-fenilo, 6-n-propil-fenilo, 6-isopropil-fenilo, 6-isobutil-fenilo, 6-tercbutil-fenilo, 6-fluoro-fenilo, 6-cloro-fenilo, 6-bromo-fenilo, 2,6-dimetil-fenilo, 2,6-di-n-propil-fenilo, 2,6-di-isopropil-fenilo, 2,6-di-isobutil-fenilo, 2,6-di-tercbutil-fenilo, 2,6-difluoro-fenilo, 2,6-dicloro-fenilo, 2,6-dibromo-fenilo, 2,4,6-trimetil-fenilo, 2,4,6-tri-n-propil-fenilo, 2,4,6-tri-isopropil-fenilo, 2,4,6-tri-isobutil-fenilo, 2,4,6-tri-tercbutil-fenilo, 2,4,6-trifluoro-fenilo, 2,4,6-tricloro-fenilo, 2,4,6-tribromo-fenilo, 2,3,4,5,6-pentafluoro-fenilo, 2,3,4,5,6-pentacloro-fenilo, 2,3,4,5,6-pentabromo-fenilo, y semejantes.

En algunas formas de realización de las estructuras (IX), (X), y (XI), X se selecciona independientemente de fluoruro, cloruro, bromuro, metilo, etilo, fenilo, bencilo, feniloxi, benciloxi, 2-fenil-2-propoxi, 1-fenil-2-propoxi, 1-fenil-2-butoxi, 2-fenil-2-butoxi y semejantes.

Ejemplos no limitativos del componente de catalizador que contiene un elemento del grupo 15 se representan por las estructuras (XIa) - (XIlf) (donde "N" es nitrógeno):



en donde en las estructuras (XIIa) a (XIIf), M se selecciona de átomos del grupo 4 o se selecciona de Zr y Hf; y en donde de R¹ a R¹¹ en las estructuras (XIIa) a (XIIf) se seleccionan de hidruro, radical de flúor, radical de cloro, radical de bromo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo y fenilo; y X se selecciona de ión flúor, ión cloro, ión bromo, metilo, fenilo, bencilo, feniloxi, benciloxi; y n es un número entero que varía de 0 a 4, o de 2 a 3;

Los componentes del catalizador que contienen átomos del grupo 15 pueden prepararse por métodos conocidos en la técnica, tales como los descritos en, por ejemplo, el documento de patente europea EP 0 893 454 A1, los documentos de patente de los Estados Unidos números US 5.889.128, US 6.333.389 B2 y el documento de patente internacional WO 00/37511.

Preferiblemente el catalizador es un catalizador mixto que puede comprender una composición de catalizador bimetálico o una composición de multicatalizador. Como se usa en este documento, el término "composición de catalizador dimetálico" y "catalizador dimetálico" incluye cualquier composición, mezcla, o sistema que incluye dos o más componentes de catalizador diferentes, cada uno teniendo un grupo de metales diferentes. El término "composición multicatalítica" y "multicatalisis" incluye cualquier composición, mezcla, o sistema que incluye dos o más componentes de catalizador diferentes independientemente de los metales. Por lo tanto, los términos "composición de catalizador bimetálico," "catalizador bimetálico," "composición de multicatalizador," y "multicatalizador" serán colectivamente referidos en este documento como un "catalizador mixto" a menos que se especifique de otra forma. En un ejemplo, el catalizador mixto incluye al menos un componente de catalizador de metaloceno y al menos un componente que no es metaloceno.

En algunas formas de realización, el catalizador en la línea 105 puede ser o incluir un catalizador mixto que incluye al menos un componente de metaloceno. En algunas formas de realización, el catalizador de la línea 105 puede ser un sistema de catalizador mixto que incluye al menos un componente de metaloceno y al menos un componente que contiene átomos del grupo 15. Los componentes de metaloceno y los componentes que contienen átomos del grupo 15 pueden ser como se describió anteriormente. Por ejemplo, el catalizador mixto puede comprender [(2,4,6-Me₃C₆H₂)NCH₂CH₂]₂NHfBz₂ o [(2,4,6-Me₃C₆H₂)NCH₂CH₂]₂NHZrBz₂ o [(2,3,4,5,6-Me₅C₆)NCH₂CH₂]₂NHZrBz₂, donde Bz es un grupo bencilo, combinado con dicloruro de bis(indenil)zirconio, dicloruro de (pentametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)zirconio, o dicloruro de (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)zirconio.

Un ejemplo de sistemas de catalizador mixtos adecuados para el uso en este documento son los catalizadores bimodales PRODIGY™ disponibles de Univation Technologies.

En algunas formas de realización, un activador puede ser usado con el compuesto catalítico. Como se usa en este documento, el término "activador" se refiere a cualquier compuesto o combinación de compuestos, soportados o no soportados, que pueden activar un componente o compuesto catalítico, tal como mediante la creación de las especies catiónicas del componente catalítico. Activadores ilustrativos incluyen, pero no están limitados a, aluminóxano (por ejemplo, metilaluminóxano "MAO"), aluminóxano modificado (por ejemplo, metilaluminóxano modificado "MMAO" y/o tetraisobutildialuminóxano "TIBAO"), y pueden también usarse compuestos de alquilaluminio, y activadores ionizantes (neutrales o iónicos) tal como tri (n-butil)amonio tetrakis(pentafluorofenil)boro y combinaciones de los mismos. La relación molar del metal en el activador a metal en la composición de catalizador puede variar desde de 1000:0,1 a 0,5:1, 300:1 a 0,5:1, 150:1 a 1:1, 50:1 a 1:1, 10:1 a 0,5:1, o 3:1 a 0,3:1.

Las composiciones de catalizador pueden incluir un material de soporte o vehículo. Como se usa en este documento, el término "soporte" y "vehículo" pueden usarse indistintamente y se refieren a cualquier material de soporte, que incluye un material de soporte poroso, por ejemplo, talco, óxidos inorgánicos, y cloruros inorgánicos. El (los) componente(s) catalítico(s) y/o activador(es) puede(n) depositarse sobre, estar en contacto con, vaporizarse con, unirse a, o incorporarse dentro de, adsorberse o absorberse por, o sobre, uno o más soportes o vehículos. Otros materiales de soporte pueden incluir materiales de soporte resinosos tales como poliestireno, soportes orgánicos funcionalizados o reticulados, tal como poliestireno, divinilbenceno, poliolefinas o compuestos poliméricos, zeolitas, arcillas, o cualquier otro material de soporte orgánico o inorgánico y similares, o mezclas de los mismos.

Soportes de catalizadores adecuados se describen en, por ejemplo, los documentos de patente de los Estados Unidos números U.S.:4.701.432, 4.808.561; 4.912.075; 4.925.821; 4.937.217; 5.008.228; 5.238.892; 5.240.894; 5.332.706; 5.346.925; 5.422.325; 5.466.649; 5.466.766; 5.468.702; 5.529.965; 5.554.704; 5.629.253; 5.639.835; 5.625.015; 5.643.847; 5.665.665; 5.698.487; 5.714.424; 5.723.400; 5.723.402; 5.731.261; 5.759.940; 5.767.032; 5.770.664; y 5.972.510; y los documentos de patentes internacional números WO 95/32995; WO 95/14044; WO 96/06187; WO 97/02297; WO 99/47598; WO 99/48605; y WO 99/50311.

El catalizador vía la línea 105 puede ser introducido por la boquilla 103 a una velocidad desde un punto bajo de aproximadamente 0,001 kg/hora, aproximadamente 0,005 kg/hora, aproximadamente 0,02 kg/hora, aproximadamente 0,1 kg/hora, aproximadamente 0,5 kg/hora, aproximadamente 1 kg/hora, aproximadamente 1,5 kg/hora, aproximadamente 2 kg/hora, o aproximadamente 3 kg/hora a un punto alto de aproximadamente 5 kg/hora, aproximadamente 10 kg/hora, aproximadamente 15 kg/hora, aproximadamente 20 kg/hora, o aproximadamente 25 kg/hora, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualesquiera de dos valores. Por ejemplo, el catalizador vía la línea 105 puede ser introducido a la boquilla 103 a una velocidad de flujo de aproximadamente 0,4 kg/hora a aproximadamente 23 kg/hora, aproximadamente 1,4 kg/hora a aproximadamente 14 kg/hora, o aproximadamente 2,3 kg/hora a aproximadamente 4,5 kg/hora. El catalizador en la línea 105 puede ser o incluir partículas de catalizador suspendidas totalmente en uno o más líquidos inertes, por ejemplo en la forma de una papilla o suspensión de catalizador. Por ejemplo, la concentración de las partículas de catalizador en una papilla de catalizador puede variar desde un punto bajo de aproximadamente 1% en peso, aproximadamente 5% en peso, aproximadamente 12% en peso, aproximadamente 15% en peso a un punto alto de aproximadamente 20% en peso, aproximadamente 23% en peso, aproximadamente 25% en peso, o aproximadamente 30% en peso, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualesquiera de dos valores. El catalizador puede estar suspendido en cualquier líquido adecuado o combinación de líquidos. Líquidos adecuados para formar la papilla de catalizador pueden incluir, pero no están limitados a, tolueno, etilbenceno, xileno, pentano, hexano, heptano, octano, otros hidrocarburos, o cualquier combinación de los mismos. Uno o más aceites minerales u otros hidrocarburos líquidos no reactivos pueden también usarse para formar la papilla de catalizador. El sistema de catalizador en la línea 105 puede ser o incluir partículas de catalizador que están al menos parcialmente disueltas en uno o más líquidos inertes. El catalizador en la línea 105 puede ser o incluir partículas de catalizador que están esencialmente, si no completamente, disueltas en uno o más líquidos inertes. El sistema de catalizador en la línea 105 puede estar en la forma de polvo, por ejemplo, un catalizador seco en un pulverizador.

Refiriéndose de nuevo al sistema de polimerización 100, el reactor 101 puede incluir una sección cilíndrica 130, una sección de transición 133, y una zona o cúpula de reducción de la velocidad 135. La sección cilíndrica 130 se dispone adyacente a la sección de transición 133. La sección de transición 133 puede expandirse desde un primer diámetro que corresponde al diámetro de la sección cilíndrica 130 a un diámetro mayor adyacente a la cúpula 135. El lugar o la unión en la que la sección cilíndrica 130 conecta con la sección de transición 133 es referido como el "cuello" o el "cuello del reactor." La cúpula 135 puede tener una forma bulbosa. Una o más líneas de fluido de ciclado o de reciclado 140 pueden estar en comunicación con el fluido de la cabeza superior 135.

En general, la relación de la altura al diámetro de la sección cilíndrica 130 puede variar en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 5:1. El intervalo puede variar a relaciones más grandes o más pequeñas y depende, al menos en parte, de la capacidad de producción deseada y/o las dimensiones del reactor. El diámetro interior de la sección cilíndrica 130 puede ser desde un punto bajo como de aproximadamente 0,1 m, aproximadamente 0,3 m, aproximadamente 0,6 m, aproximadamente 1 m, aproximadamente 1,5 m, o aproximadamente 2 m a un punto alto de aproximadamente 2,4 m, aproximadamente 3 m, aproximadamente 3,5 m,

aproximadamente 4 m, aproximadamente 5 m, aproximadamente 7 m, o aproximadamente 9 m. Por ejemplo, el diámetro de la sección cilíndrica 130 puede ser de aproximadamente 0,5 m, aproximadamente 1 m, aproximadamente 2 m, aproximadamente 2,4 m, aproximadamente 3 m, aproximadamente 4,4 m, aproximadamente 5 m, o aproximadamente 6 m. La altura o longitud de la sección cilíndrica puede ser desde un punto bajo de aproximadamente 1 m, aproximadamente 3 m, aproximadamente 5 m, o aproximadamente 10 m a un punto alto de aproximadamente 13 m, aproximadamente 17 m, aproximadamente 20 m, o aproximadamente 23 m. Por ejemplo, la longitud de la sección cilíndrica 130 puede ser de aproximadamente 8 m, aproximadamente 11 m, aproximadamente 15 m, o aproximadamente 18 m. En al menos un ejemplo, la sección cilíndrica 130 puede tener un diámetro interno de aproximadamente 1 m a aproximadamente 3 m y una altura o longitud de aproximadamente 2 m a aproximadamente 11 m, o un diámetro interno de aproximadamente 2,5 m a aproximadamente 6 m y una altura o longitud de aproximadamente 5 m a aproximadamente 18 m.

El área de la sección transversal de la cúpula 135 está típicamente dentro del intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 multiplicado por el área de la sección transversal de la sección cilíndrica 130. La zona de reducción de velocidad o cúpula 135 tiene un diámetro interno mayor que el lecho fluido 115. Como el nombre sugiere, la zona de reducción de velocidad 135 ralentiza la velocidad del gas debido al mayor área de la sección transversal. Esta reducción en la velocidad del gas permite que las partículas arrastradas en el gas que se mueve hacia arriba se caigan al lecho fluido 115, permitiendo que primariamente solo el gas salga por encima del reactor 101 vía la línea de reciclado 140. El fluido de reciclado recuperado vía la línea 140 puede contener menos de aproximadamente 10% en peso, menos de aproximadamente 8% en peso, menos de aproximadamente 5% en peso, menos de aproximadamente 4% en peso, menos de aproximadamente 3% en peso, menos de aproximadamente 2% en peso, menos de aproximadamente 1% en peso, menos de aproximadamente 0,5% en peso, o menos de aproximadamente 0,2% en peso de las partículas arrastradas en el lecho fluido.

Puede introducirse una alimentación del reactor vía la línea 137 al sistema de polimerización 100 en cualquier punto. Por ejemplo, la alimentación del reactor vía la línea 137 se puede introducir en la sección cilíndrica 130, la sección de transición 133, la zona de reducción de velocidad 135, en cualquier punto en la línea de reciclado 140, o cualquier combinación de los mismos. Preferiblemente, la alimentación del reactor 137 se introduce a la línea de reciclado 140 antes o después del intercambiador de calor 175. En la Figura 1, la alimentación del reactor vía la línea 137 se introduce a la línea de reciclado 140 después del intercambiador de calor 175. La boquilla 103 puede estar en comunicación con el fluido en el sistema de polimerización 100 en cualquier punto. Preferiblemente la boquilla 103 está en comunicación con el fluido en el lecho fluido 115 dentro de la sección cilíndrica 130.

La alimentación del reactor en la línea 137 puede incluir cualquier hidrocarburo o combinación de hidrocarburos polimerizables. Por ejemplo, la alimentación del reactor en la línea 137 puede ser cualquier monómero de olefina incluyendo alquenos sustituidos y no sustituidos que tienen de dos a 12 átomos de carbono, tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metil-pent-1-eno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, y similares. La alimentación del reactor en la línea 137 puede incluir gas(es) no hidrocarbonados tales como nitrógeno y/o hidrógeno. La alimentación del reactor 137 puede entrar al reactor por varios sitios. Por ejemplo, la alimentación del reactor 137 puede introducirse en el lecho fluido 115 de varias formas incluyendo la inyección directa a través de una boquilla (no se muestra). El producto de polímero de la línea 145 puede ser así un homopolímero o un copolímero, incluyendo un terpolímero, que tiene una o más de otras unidades monómeras. Por ejemplo, un producto de polietileno podría incluir al menos una o más de otra(s) olefina(s) y/o comonómero(s). La alimentación del reactor en la línea 137 puede también incluir uno o más componentes inertes tales como uno o más agentes de condensación inducida o ICAs. La alimentación del reactor en la línea 137 puede también incluir otros gases no reactivos o inertes tales como nitrógeno y/o argón. La alimentación en las líneas 123, 109 puede ser o incluir una parte de la alimentación del reactor en la línea 137. Como tal, la alimentación en las líneas 123, 109 y la alimentación del reactor en la línea 137 pueden tener la misma o similar composición con respecto una de otra.

La cantidad de ICAs que puede introducirse en el reactor 101, ya sea por medio de la alimentación en la línea 109 y/o la alimentación del reactor en la línea 137 puede proporcionar una concentración de ICAs dentro del reactor de polimerización 101 que varía desde un punto bajo de aproximadamente 1 mol%, aproximadamente 5 moles%, o aproximadamente 10 moles% a un punto alto de aproximadamente 25 moles%, aproximadamente 35 moles%, o aproximadamente 45 moles%, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualesquiera de dos valores. Por ejemplo, la concentración de ICAs, si están presentes, puede variar desde aproximadamente 14 moles%, aproximadamente 16 moles%, o aproximadamente 18 moles% a un punto alto de aproximadamente 20 moles%, aproximadamente 22 moles%, o aproximadamente 24 moles%, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualesquiera de dos valores. ICAs adecuados se describen en los documentos de patente de los Estados Unidos números U.S. 5.352.749; 5.405.922; 5.436.304; y 7.122.607; y el documento de patente internacional número WO 2005/113615. La operación en modo condensado, tal como se describe en los documentos de patente de Estados Unidos números 4.543.399 y 4.588.790, también puede usarse para ayudar en la eliminación del calor del lecho fluido 115.

La cantidad de hidrógeno en el reactor 101 se puede expresar como una relación molar relativa al monómero total polimerizable, por ejemplo, etileno o una mezcla de etileno y uno o más comonómeros. La cantidad de hidrógeno usada en el proceso de polimerización puede ser una cantidad necesaria para conseguir el índice de flujo deseado de la resina de poliolefina final. La relación molar de hidrógeno a monómero total (H_2 :monómero) puede estar en un

intervalo desde mayor de 0,0001, o desde mayor de 0,0005, o desde mayor de 0,001, a menor de 10, o menor de 5, o menor de 3, o menor de 0,10, donde un intervalo deseable puede incluir cualquier combinación de cualquier límite superior de relación molar con cualquier límite inferior de relación molar descrito en este documento. Expresado de otra manera, la cantidad de hidrógeno en el reactor en cualquier momento puede variar hasta 5.000 ppm, o hasta 4.000 ppm, o hasta 3.000 ppm, o entre 50 ppm y 5.000 ppm, o entre 50 ppm y 2.000 ppm. La cantidad de hidrógeno en el reactor puede variar desde un punto bajo de aproximadamente 1 ppm, aproximadamente 50 ppm, o aproximadamente 100 ppm a un punto alto de aproximadamente 400 ppm, aproximadamente 800 ppm, aproximadamente 1.000 ppm, aproximadamente 1.500 ppm, aproximadamente 2.000 ppm, aproximadamente 5.000 ppm, o aproximadamente 10.000 ppm, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualesquiera de dos valores. En algunas formas de realización, la relación de hidrógeno a monómero total (H_2 :monómero) puede ser de aproximadamente 0,00001:1 a aproximadamente 2:1, aproximadamente 0,005:1 a aproximadamente 1,5:1, o aproximadamente 0,0001:1 a aproximadamente 1:1.

El fluido de reciclado en la línea 140 puede comprimirse en el compresor 170 y después pasarse a través del intercambiador de calor 175 donde el calor puede intercambiarse entre el fluido de reciclado y un medio de transferencia de calor. Por ejemplo, durante condiciones operativas normales puede introducirse un medio de transferencia de calor enfriado o frío vía la línea 171 al intercambiador de calor 175 donde el calor puede ser transferido desde el fluido de reciclado en la línea de reciclado 140 para producir un medio de transferencia de calor calentado por medio de la línea 177 y un fluido de reciclado enfriado. El intercambiador de calor 175 puede usarse para enfriar el lecho fluido 115 o para calentar el lecho fluido 115 dependiendo de las condiciones operativas específicas del sistema de polimerización 100, por ejemplo, arranque, operación normal, parado, y apagado. Medios ilustrativos de transferencia de calor pueden incluir, pero no están limitados a, el agua, aire, glicoles, o similares. Es también posible situar el compresor 170 corriente abajo del intercambiador de calor 175 o en un punto intermedio entre varios intercambiadores de calor 175.

Después del enfriamiento de todo o una parte del fluido de reciclado en la línea de reciclado 140, el fluido de reciclado puede devolverse al reactor 101. El fluido de reciclado enfriado en la línea de reciclado 140 puede absorber al menos una parte del calor de la reacción generado por la reacción de polimerización y/o polimerizarse en presencia del catalizador. El intercambiador de calor 175 puede ser cualquier tipo de intercambiador de calor. Intercambiadores de calor ilustrativos pueden incluir, pero no se limitan a, concha y tubo, placa y marco, tubo en U, y similares. Por ejemplo, el intercambiador de calor 175 puede ser un intercambiador de concha y un intercambiador de tubo donde el fluido de reciclado vía la línea 115 puede ser introducido al lado del tubo y el medio de transferencia de calor puede ser introducido al lado de la concha del intercambiador de calor 175. Si se desea, pueden emplearse varios intercambiadores de calor, en serie, en paralelo, o en una combinación de serie y paralelo, para disminuir o aumentar la temperatura del fluido de reciclado en etapas.

Preferiblemente, el gas de reciclado vía la línea 140 se devuelve al lecho fluido 115 a través de la placa de distribución de fluido ("placa") 128. La placa 128 se instala preferiblemente en la entrada del reactor 101 para prevenir que las partículas de polímero se sedimenten y aglomeren en una masa sólida y para prevenir la acumulación de líquido en el fondo del reactor 101 así como para facilitar transiciones fáciles entre procesos que contengan líquido en la corriente de reciclado 140 y aquellos que no y viceversa. Aunque no se muestra, el gas de reciclado vía la línea 140 puede ser introducido en el reactor 101 a través de un deflector dispuesto o situado intermedio al final del reactor 101 y la placa de distribución 128. Deflectores y placas de distribución ilustrativos adecuados para este propósito pueden ser como se describen en los documentos de patente de Estados Unidos números U.S. 4.877.587; 4.933.149; y 6.627.713.

El fluido vía la línea 161 puede separarse de un producto polimérico recuperado vía la línea 145 del reactor 101. El fluido puede incluir monómero(s) sin reaccionar, hidrógeno, ICA(s), y/o inertes. El fluido separado vía la línea 161 puede ser introducido en el reactor 101. El fluido separado puede ser introducido a la línea de reciclado 140 (no se muestra) y/o purgado del sistema de polimerización 100 (no se muestra). La separación del fluido puede lograrse cuando el fluido y el producto abandonan el reactor 101 y entran en el tanque de descarga del producto 155 a través de la válvula 157, que puede ser, por ejemplo, una válvula de bola diseñada para tener una mínima restricción de flujo cuando está abierta. Colocadas por encima y debajo del tanque de descarga del producto 155 pueden estar las válvulas 159, 167. La válvula 167 permite el paso del producto a su través. Por ejemplo, para descargar el producto de polímero del reactor 101, puede abrirse la válvula 157 mientras que las válvulas 159, 167 están en posición cerrada. El producto y el fluido entran el tanque de descarga del producto 155. La válvula 157 se cierra y se deja que el producto se asiente en el tanque de descarga del producto 155. La válvula 159 se abre entonces permitiendo que el fluido fluya vía la línea 161 desde el tanque de descarga del producto 155 al reactor 101. La válvula 159 puede entonces cerrarse y la válvula 167 puede abrirse y cualquier producto en el tanque de descarga del producto 155 puede fluir dentro y ser recuperado vía la línea 168. La válvula 167 puede entonces cerrarse. Aunque no se muestra, el producto vía la línea 168 puede introducirse en varios recipientes de purga o unidades de separación, en serie, paralelo, o una combinación de serie y paralelo, para separar adicionalmente gases y/o líquidos del producto. La secuencia temporal específica de las válvulas 157, 159, 167, puede lograrse con el uso de controladores programables convencionales que son conocidos en la técnica. Otro sistema de descarga del producto preferido que puede emplearse alternativamente es el descrito en el documento de patente de Estados Unidos número U.S. 4.621.952. Otro sistema de descarga del producto que puede usarse puede emplear al menos un par (en paralelo) de tanques que comprenden un tanque de asentamiento y un tanque de transferencia colocados en serie y que

tienen la fase gaseosa separada devuelta desde la parte superior del tanque de asentamiento a un punto en el reactor cerca de la parte superior del lecho fluido.

El reactor 101 puede estar libre del uso de la agitación y/o rascado de la pared. La línea de ciclado 140 y los elementos que contiene (compresor 170, intercambiador de calor 175) pueden ser de superficie lisa y sin obstrucciones innecesarias de manera que no dificulten el flujo de fluido de ciclado o las partículas arrastradas.

Las condiciones para la polimerización pueden variar dependiendo, al menos en parte, de los monómeros, catalizadores, y disponibilidad del equipamiento. Las condiciones específicas son conocidas o fácilmente derivables por los expertos en la técnica. Como se mencionó anteriormente, la temperatura del lecho fluido 115 puede ser desde aproximadamente -10°C a aproximadamente 140°C . La presión en el reactor 101 puede ser desde aproximadamente 10 kPag a aproximadamente 10.000 kPag, o desde aproximadamente 500 kPag a aproximadamente 5.000 kPag, o desde aproximadamente 1.000 kPag a aproximadamente 2.200 kPag. Detalles adicionales de la polimerización se describen en el documento de patente de Estados Unidos número U.S. 6.627.713.

El reactor 101 puede ser capaz de producir desde aproximadamente 10 kg de polímero por hora a aproximadamente 90.900 kg/hora. Por ejemplo, el reactor 101 puede ser capaz de producir más de aproximadamente 455 kg de polímero por hora, o más de aproximadamente 4.540 kg/hora, o más de aproximadamente 11.300 kg/hora, o más de aproximadamente 15.900 kg/hora, o más de aproximadamente 22.700 kg/hora, o de aproximadamente 29.000 kg/hora a aproximadamente 45.500 kg/hora.

Pueden usarse varios sistemas y/o métodos para monitorizar y/o controlar el grado o nivel de ensuciamiento dentro del reactor 101. Por ejemplo, si el sistema de polimerización 100 se opera en un modo de condensación, una técnica corriente de monitorización de la polimerización puede incluir monitorizar un parámetro de control de la pegajosidad ("dMRT") tal como una temperatura de iniciación de la fusión reducida o valor "dMIT", que puede proporcionar una estimación del grado de pegajosidad polimérica en el reactor 101. Otro método para monitorizar la polimerización puede incluir la estimación de las emisiones acústicas en el reactor 101, que también pueden proporcionar una estimación en cuanto al grado de pegajosidad polimérica en el reactor 101.

Otras técnicas ilustrativas que también pueden usarse para reducir o elimina el ensuciamiento y/o laminación pueden incluir la introducción de material de partículas finamente divididas para prevenir la aglomeración, como se describe en los documentos de patente de Estados Unidos números U.S. 4.994.534 y 5.200.477 y/o la adición de productos químicos que generan una carga negativa para balancear el voltaje positivo o la adición de productos químicos que generan una carga positiva para neutralizar potenciales de voltaje negativo como se describe en el documento de patente de Estados Unidos número U.S. 4.803.251. También pueden añadirse sustancias antiestáticas ya sea de forma continua o intermitente para prevenir o neutralizar la generación de carga electrostática. El modo de operación por condensación, tal como se describe en los documentos de patente de Estados Unidos números U.S. 4.543.399 y 4.588.790 pueden también usarse para ayudar en la eliminación del calor del reactor de polimerización de lecho fluido.

Como se usa en este documento, un agente de control de estática es una composición química que, cuando se introduce en un reactor de lecho fluido, puede influenciar o conducir la carga estática (negativamente, positivamente, o a cero) en el lecho fluido. El agente de control de estática específico usado puede depender de la naturaleza de la carga estática, y la elección de agente de control de estática puede variar dependiendo del polímero que se está produciendo y el(los) compuesto(s) catalizador(es) que se están usando. Por ejemplo, el uso de agentes de control de estática se describe en el documento de patente europea número 0229368 y los documentos de patente de Estados Unidos números U.S. 4.803.251; 4.555.370; y 5.283.278, y las referencias citadas en este documento.

También pueden emplearse agentes de control tales como el estearato de aluminio. El agente de control de estática usado puede seleccionarse por su habilidad para recibir la carga estática en el lecho fluido sin afectar la productividad de forma negativa. Agentes de control de estática adecuados pueden incluir el diestearato de aluminio, aminas etoxiladas, y composiciones antiestáticas tales como aquellas proporcionadas por Innospec Inc. con el nombre comercial de OCTASTAT. Por ejemplo, OCTASTAT 2000 es una mezcla de un copolímero de polisulfona, una poliamina polimérica, y ácidos sulfónicos solubles en aceite.

Cualquiera de los agentes de control mencionados anteriormente, así como aquellos descritos en, por ejemplo, el documento de patente internacional WO 01/44322, listado bajo el epígrafe Carboxylate Metal Salt e incluyendo aquellos productos químicos y composiciones listadas como agentes antiestáticos pueden emplearse ya sea solos o en combinación como un agente de control. Por ejemplo, la sal de carboxilato metálico puede combinarse con un agente de control que contenga amina (por ejemplo, una sal de carboxilato metálico con cualquier miembro de la familia que pertenece a la familia de productos de KEMAMINE[®] (disponible comercialmente de Crompton Corporation) o ATMER[®] (disponible comercialmente de ICI Americas Inc.)).

Otros aditivos de continuidad útiles incluyen, aditivos de etileneimina útiles en formas de realización divulgadas en este documento que pueden incluir polietileniminas que tienen la fórmula general siguiente:



donde n puede ser de aproximadamente 10 a aproximadamente 10.000. Las polietileniminas pueden ser lineales, ramificadas, o hiper ramificadas (es decir, formando estructuras de polímero dendríticas o arborescentes). Pueden ser un homopolímero o copolímero de etilenimina o mezclas de los mismos (referidos como polietilenimina(s) de aquí en adelante). Aunque polímeros lineales representados por la fórmula química $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{NH]}-$ pueden usarse como la polietilenimina, materiales que tienen ramas primarias, secundarias, y terciarias también pueden usarse. La polietilenimina comercial puede ser un compuesto que tiene ramas del polímero de polietilenimina. Polietileniminas adecuadas están disponibles comercialmente de BASF Corporation con el nombre comercial de Lupasol. Estos compuestos se pueden preparar en un amplio intervalo de pesos moleculares y actividades del producto. Ejemplos de polietileniminas comerciales disponibles de BASF adecuadas para uso en la presente invención incluyen, pero no están limitados a, Lupasol FG y Lupasol WF.

Otro aditivo de continuidad útil puede incluir una mezcla de diestearato de aluminio y un compuesto de tipo amina etoxilada, por ejemplo, IRGASTAT AS-990, disponible comercialmente de Huntsman (anteriormente Ciba Specialty Chemicals). La mezcla de diestearato de aluminio y un compuesto de tipo amina etoxilada puede prepararse como una papilla en aceite mineral por ejemplo, Hydrobrite 380. Por ejemplo, la mezcla de diestearato de aluminio y un compuesto de tipo amina etoxilada puede prepararse como una papilla en aceite mineral teniendo una concentración total de papilla en el intervalo de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 50% en peso o aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 40% en peso, o aproximadamente 15% en peso a aproximadamente 30% en peso. Otros agentes de control de estática y aditivos útiles se describen en la publicación de solicitud de patente de los Estados Unidos número 2008/0045663.

El(los) aditivo(s) de continuidad o agente(s) de control de estática pueden añadirse al reactor en una cantidad que varía de 0,05 a 200 ppm, basado en el peso de todas las alimentaciones del reactor, excluyendo el reciclado, más preferiblemente en una cantidad que varía de 2 a 100 ppm; más preferiblemente de 4 a 50 ppm.

Detalles adicionales del reactor y medios para operar el reactor pueden ser como se describe en, por ejemplo, los documentos de patente de los Estados Unidos números U.S. 3.709.853; 4.003.712; 4.011.382; 4.302.566; 4.543.399; 4.882.400; 5.352.749; y 5.541.270; y el documento de patente europea EP 0802202.

La Figura 2 describe otro sistema de polimerización en fase gaseosa 200 para fabricar polímeros, según una o más formas de realización. El sistema de polimerización 200 puede incluir un reactor 101 en comunicación con el fluido de uno o más tanques de descarga 155, compresores 170, e intercambiadores de calor 175, que pueden ser como se describió anteriormente con referencia a la Figura 1. El sistema de polimerización 200 también puede incluir una o más boquillas de introducción del catalizador o "boquillas" 203. El catalizador vía la línea 105 y una alimentación vía la línea 209 pueden ser introducidos vía la boquilla 203 en el lecho fluido 115 dispuesto dentro del reactor 101. Uno o más gases de purga inertes vía la línea 204 pueden también ser introducidos al lecho fluido 115 dispuesto dentro del reactor 101 por medio de la boquilla 203. La alimentación vía la línea 123 que puede ser proporcionada por la fuente de alimentación 120, como se describió anteriormente en referencia a la Figura 1, también puede ser introducida a la boquilla 203.

La boquilla 203 puede incluir un primer o "de catalizador" conducto 206, un segundo o "de gas de purga" conducto 208, y un tercer o "de soporte" conducto 210. El conducto de catalizador 206 puede rodear una superficie exterior del conducto de gas de purga 208, y el conducto de soporte 210 puede al menos parcialmente rodear una superficie exterior del conducto de catalizador 206. Según esto, tanto el conducto de catalizador 206 como el conducto de gas de purga 208 pueden estar al menos parcialmente rodeados por el conducto de soporte 210. El conducto de gas de purga 208 puede incluir uno o más agujeros, aperturas, orificios, u otras aperturas cerca del extremo de descarga de la boquilla 203 que pueden proporcionar comunicación fluida entre el conducto de gas de purga 208 y el conducto de catalizador 206, tal que un fluido fluyendo a través del conducto de gas de purga 208 pueda salir al conducto de catalizador 206. Detalles adicionales de la boquilla 203 pueden ser como se describe en los documentos de patente de Estados Unidos número U.S. 7.989.562 y la publicación de solicitud de patente de los Estados Unidos número 2010/0041841. La boquilla 203 también puede ser referida como un "ensamblaje de tubo en una boquilla de tubo," donde el ensamblaje de tubo incluye un tubo dentro de un tubo.

La boquilla 203 puede conducir, transportar, dirigir, inyectar, dispersar, distribuir, o de otra forma introducir el catalizador en la línea 105 en el lecho fluido 115 vía un primer camino de flujo 207 formado entre la superficie externa del conducto de gas de purga 208 y la superficie interna del conducto de catalizador 206 a través de la boquilla 203. La boquilla 203 puede también conducir, transportar, dirigir, inyectar, o de otra forma introducir la alimentación en la línea 123 y/o 209 dentro del lecho fluido 115 vía uno o más segundo camino de flujo 211 formado entre una superficie externa del conducto de catalizador 206 y una superficie interna del conducto de soporte 210 a través de la boquilla 203. La boquilla 203 puede también conducir, transportar, dirigir, inyectar, o de otra forma introducir un gas de purga en la línea 204 a través del conducto de gas de purga 208, y el gas de purga puede salir del uno o más agujeros, aperturas, orificios, u otras aperturas en el conducto de gas de purga 208 y puede mezclarse con el catalizador.

Como se muestra en la Figura 2, la alimentación vía la línea 209 puede ser o incluir una porción del fluido de reciclado en la línea 140. De forma similar a la alimentación en la línea 109 descrita anteriormente con referencia a la Figura 1, el fluido de reciclado en la línea 140 puede estar a una temperatura superior a la temperatura ambiente

- cuando se introduce en la boquilla 203 y/o calentado a una temperatura a o superior a la temperatura ambiente dentro de la boquilla 203. Por ejemplo, si la temperatura ambiente es de 25° C donde el sistema de polimerización 200 está operando, entonces la alimentación en la línea 209 puede estar a una temperatura por encima de 25° C. La productividad del catalizador en la línea 105 puede aumentarse dentro del reactor 101 al menos 1%, al menos 3%, al menos 5%, al menos 10%, al menos 15%, al menos 20%, al menos 25%, al menos 30%, al menos 35%, al menos 40%, al menos 45%, al menos 50%, al menos 55%, al menos 60%, al menos 65%, al menos 70%, al menos 75%, al menos 80%, al menos 85%, al menos 90%, al menos 95%, al menos 100%, al menos 105%, al menos 110%, al menos 115%, o al menos 120% vía la introducción de la alimentación en la línea 209 a la boquilla 203 (o calentando dentro de la boquilla 203) a una temperatura mayor que la temperatura ambiente a la que se está operando el sistema de polimerización 200. Por ejemplo, la productividad del catalizador puede aumentarse dentro del reactor 100 aumentando la temperatura del flujo de soporte en la línea 209 a mayor que la temperatura ambiente a la que el sistema de polimerización 100 está siendo operado en una cantidad desde un punto bajo de aproximadamente 1%, aproximadamente 10%, aproximadamente 25%, aproximadamente 45%, aproximadamente 55%, aproximadamente 60%, aproximadamente 65% o aproximadamente 70% a un punto alto de aproximadamente 95%, aproximadamente 110%, aproximadamente 125%, aproximadamente 150%, aproximadamente 160%, aproximadamente 170%, aproximadamente 180%, aproximadamente 190%, aproximadamente 200%, aproximadamente 210%, o aproximadamente 225%, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualesquiera de dos valores. En otro ejemplo, la productividad del catalizador puede aumentarse dentro del reactor 101 aumentando la temperatura del flujo de soporte en la línea 209 a mayor que la temperatura ambiente a la que el sistema de polimerización 200 está siendo operado en una cantidad desde un punto bajo de aproximadamente 1%, aproximadamente 3%, aproximadamente 5%, aproximadamente 10%, aproximadamente 12%, aproximadamente 15%, aproximadamente 17% o aproximadamente 20% a un punto alto de aproximadamente 30%, aproximadamente 33%, aproximadamente 35%, aproximadamente 37%, aproximadamente 40%, aproximadamente 45%, aproximadamente 50%, aproximadamente 55%, aproximadamente 50%, o aproximadamente 55%, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualesquiera de dos valores. En todavía otro ejemplo, la productividad del catalizador se puede aumentar en aproximadamente 5% a aproximadamente 15%, aproximadamente 10% a aproximadamente 25%, aproximadamente 15% a aproximadamente 35%, aproximadamente 25% a aproximadamente 45%, aproximadamente 30% a aproximadamente 45%, aproximadamente 30% a aproximadamente 50%, aproximadamente 35% a aproximadamente 60%, aproximadamente 14% a aproximadamente 40,5%, o aproximadamente 31% a aproximadamente 40,5% aumentando la temperatura de la línea de alimentación 209 a una temperatura mayor que la temperatura ambiente a la que el sistema de polimerización 200 está siendo operado. En todavía otro ejemplo, la productividad del catalizador se puede aumentar en aproximadamente 15% a aproximadamente 45%, aproximadamente 40% a aproximadamente 80%, aproximadamente 55% a aproximadamente 95%, aproximadamente 85% a aproximadamente 105%, aproximadamente 70% a aproximadamente 120%, aproximadamente 100% a aproximadamente 160%, aproximadamente 125% a aproximadamente 175%, aproximadamente 140% a aproximadamente 210%, o aproximadamente 130% a aproximadamente 190% aumentando la temperatura de la línea de alimentación 209 a una temperatura mayor que la temperatura ambiente a la que el sistema de polimerización 100 está siendo operado.
- La temperatura de la alimentación en la línea 209 puede ser mayor que la temperatura ambiente y hasta aproximadamente la temperatura del lecho fluido 115, igual a la temperatura del lecho fluido 115, o mayor que la temperatura del lecho fluido. La temperatura de la alimentación en la línea 209 puede estar a una temperatura desde un punto bajo de aproximadamente 25° C, aproximadamente 35° C, aproximadamente 45° C, o aproximadamente 55° C a un punto alto de aproximadamente 70° C, aproximadamente 80° C, aproximadamente 90° C, aproximadamente 100° C, o aproximadamente 110° C, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualesquiera de dos valores. Por ejemplo, la temperatura de la alimentación en la línea 209 puede ser desde aproximadamente 50° C a aproximadamente 110° C, aproximadamente 70° C a aproximadamente 100° C, aproximadamente 85° C a aproximadamente 105° C, aproximadamente 80° C a aproximadamente 97° C, aproximadamente 90° C a aproximadamente 103° C, o aproximadamente 93° C a aproximadamente 110° C. En otro ejemplo, la temperatura de la alimentación en la línea 209 puede exceder la temperatura ambiente a la que el sistema de polimerización 100 está operando en al menos 5° C, al menos 10° C, al menos 15° C, al menos 20° C, al menos 25° C, al menos 30° C, al menos 35° C, al menos 40° C, al menos 50° C, al menos 55° C, al menos 60° C, al menos 65° C, al menos 70° C, al menos 75° C, o al menos 80° C.
- La temperatura de la alimentación en la línea 209 también puede referenciarse en relación a la temperatura del lecho fluido 115 dentro del reactor 101. Dependiendo del producto polimérico específico que se esté produciendo dentro del reactor 101, la temperatura del lecho fluido 115 puede variar mucho. Por ejemplo, la temperatura del lecho fluido 115 puede variar desde aproximadamente -10° C a aproximadamente 140° C, o aproximadamente 50° C a aproximadamente 130° C, o aproximadamente 75° C a aproximadamente 120° C. La temperatura de la alimentación en la línea 209 puede ser igual a o mayor que una temperatura de no menos de 50° C, no menos de 45° C, no menos de 40° C, no menos de 35° C, no menos de 30° C, no menos de 25° C, no menos de 20° C, no menos de 15° C, no menos de 10° C, no menos de 5° C, o no menos de 1° C por debajo de la temperatura del lecho fluido 115. En otro ejemplo, la temperatura del fluido en la línea 209 puede ser igual a o mayor que la temperatura del lecho fluido 115. Por ejemplo, la temperatura de la alimentación en la línea 209 puede exceder la temperatura del lecho fluido 115 por aproximadamente 1° C o más, aproximadamente 3° C o más, aproximadamente 5° C o más,

aproximadamente 7° C o más, aproximadamente 10° C o más, aproximadamente 13° C o más, aproximadamente 15° C o más, aproximadamente 17° C o más, aproximadamente 20° C o más, aproximadamente 25° C o más, aproximadamente 30° C o más, o aproximadamente 35° C o más.

Alternativamente, o además de que la alimentación en la línea 209 esté a una temperatura por encima de la temperatura ambiente, el gas de purga inerte en la línea 204 puede estar a una temperatura mayor que la temperatura ambiente. Por ejemplo, la temperatura del gas de purga inerte en la línea 204 puede ser una temperatura desde un punto bajo de aproximadamente 25° C, aproximadamente 35° C, aproximadamente 45° C, o aproximadamente 55° C a un punto alto de aproximadamente 70° C, aproximadamente 80° C, aproximadamente 90° C, aproximadamente 100° C, o aproximadamente 110° C, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualesquiera de dos valores. En otro ejemplo, la temperatura del gas de purga inerte en la línea 204 puede ser desde aproximadamente 50° C a aproximadamente 110° C, desde aproximadamente 70° C a aproximadamente 100° C, desde aproximadamente 85° C a aproximadamente 105° C, desde aproximadamente 80° C a aproximadamente 97° C, desde aproximadamente 90° C a aproximadamente 103° C, o desde aproximadamente 93° C a aproximadamente 110° C. En otro ejemplo, la temperatura del gas de purga inerte en la línea 204 puede exceder la temperatura ambiente a la que el sistema de polimerización 100 está operando en al menos 5° C, al menos 10° C, al menos 15° C, al menos 20° C, al menos 25° C, al menos 30° C, al menos 35° C, al menos 40° C, al menos 50° C, al menos 55° C, al menos 60° C, al menos 65° C, al menos 70° C, al menos 75° C, o al menos 80° C.

La temperatura del gas de purga inerte en la línea 204 puede también referenciarse con respecto a la temperatura del lecho fluido 115 dentro del reactor 101. Por ejemplo, la temperatura del gas de purga inerte en la línea 204 puede ser igual a o mayor que una temperatura que no es menos de 50° C, no es menos de 45° C, no es menos de 40° C, no es menos de 35° C, no es menos de 30° C, no es menos de 25° C, no es menos de 20° C, no es menos de 15° C, no es menos de 10° C, no es menos de 5° C, o no es menos de 1° C por debajo de la temperatura del lecho fluido 115. En otro ejemplo, la temperatura del gas de purga inerte en la línea 204 puede ser igual a o mayor que la temperatura del lecho fluido 115. Por ejemplo, la temperatura del gas de purga inerte en la línea 204 puede exceder la temperatura del lecho fluido 115 en aproximadamente 1° C o más, aproximadamente 3° C o más, aproximadamente 5° C o más, aproximadamente 7° C o más, aproximadamente 10° C o más, aproximadamente 13° C o más, aproximadamente 15° C o más, aproximadamente 17° C o más, aproximadamente 20° C o más, aproximadamente 25° C o más, aproximadamente 30° C o más, o aproximadamente 35° C o más.

El uno o más intercambiadores de calor 125 representado en la Figura 1 (y/o la boquilla calentada opcional 103) pueden eliminarse o el tamaño del intercambiador de calor 125 (u otros medios de calentamiento tales como una boquilla calentada) pueden reducirse comparado con el sistema de polimerización 100 introduciendo una parte del fluido de reciclado en la línea 140 como al menos una parte de la alimentación vía la línea 209. La alimentación en la línea 209 puede recuperarse de la línea del fluido de reciclado 140 en cualquier lugar o combinación de lugares. Por ejemplo, la alimentación en la línea 209 puede recuperarse de la línea del fluido de reciclado 140 entre el reactor 101 y el compresor 170, entre el compresor 170 y el intercambiador de calor 175, entre el intercambiador de calor 175 y el reactor 101, o cualquier combinación de los mismos. Preferiblemente la alimentación en la línea 209 se recupera de la línea de fluido de reciclado 140 en un lugar entre el compresor 170 y el intercambiador de calor 175 y/o el intercambiador de calor 175 y el reactor 201.

Como se muestra en la Figura 2, la alimentación introducida a la boquilla 203 puede ser o incluir la alimentación vía la línea 123 y la alimentación vía la línea 209, que se pueden mezclar, unir, combinar, o de otra manera ponerse en contacto una con otra dentro de la boquilla 203 para formar un fluido combinado. En otras palabras, una primera parte de la alimentación total introducida a la boquilla 203 puede incluir el fluido de reciclado en la línea 140 y una segunda porción de la alimentación total introducida a la boquilla 203 puede ser la alimentación en la línea 123 (sin calentamiento como se muestra y/o con calentamiento como se comentó y describió anteriormente en referencia a la Figura 1). En algunas formas de realización, puede no haber alimentación a la boquilla 203 desde la línea 123 y la alimentación total introducida a la boquilla 203 puede estar compuesta de alimentación de reciclado vía la línea 209 recuperada de la línea de reciclado 140.

Dependiendo del proceso de polimerización específico que se lleve a cabo en el sistema de polimerización 200, la composición del fluido de reciclado en la línea 140, y por tanto la composición de la alimentación en la línea 209, puede variar ampliamente. El fluido de reciclado en la línea 140 puede incluir uno o más monómeros, por ejemplo, etileno o etileno y uno o más comonómeros, gases inertes, por ejemplo, nitrógeno y/o argón, otros gases no hidrocarburos, por ejemplo, hidrógeno, ICAs, catalizadores, partículas de polímero, o cualquier combinación de los mismos. Como se mencionó anteriormente, la concentración de catalizador y/o partículas de polímero en el fluido de reciclado en la línea 140 puede ser menos de aproximadamente 10% en peso, menos de aproximadamente 8% en peso, menos de aproximadamente 5% en peso, menos de aproximadamente 4% en peso, menos de aproximadamente 3% en peso, menos de aproximadamente 2% en peso, menos de aproximadamente 1% en peso, menos de aproximadamente 0,5% en peso, o menos de aproximadamente 0,2% en peso de las partículas, es decir, de catalizador y/o partículas de polímero, arrastradas en el lecho fluido 115.

La concentración del uno o más monómeros en el fluido de reciclado en la línea 140 puede ser desde un punto bajo de aproximadamente 40 moles%, aproximadamente 50 moles%, aproximadamente 55 moles%, o aproximadamente 60 moles% a un punto alto de aproximadamente 65 moles%, aproximadamente 70 moles%, aproximadamente 75

moles%, aproximadamente 80 moles%, aproximadamente 85 moles%, aproximadamente 90 moles%, o aproximadamente 95 moles%, o aproximadamente 99 moles%, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualesquiera de dos valores. Por ejemplo, la cantidad del uno o más monómeros en el fluido de reciclado en la línea 140 puede ser desde aproximadamente 55 moles% a aproximadamente 85 moles%, desde aproximadamente 60 moles% a aproximadamente 80 moles%, desde aproximadamente 65 moles% a aproximadamente 75 moles%, desde aproximadamente 70 moles% a aproximadamente 80 moles%, o desde aproximadamente 50 moles% a aproximadamente 90 moles%. La concentración del uno o más ICAs, si están presentes, en el fluido de reciclaje en la línea 140 puede ser desde un punto bajo de aproximadamente 0,01 moles%, aproximadamente 0,1 moles%, aproximadamente 1 mol%, aproximadamente 3 moles%, o aproximadamente 5 moles% a un punto alto de aproximadamente 8 moles%, aproximadamente 10 moles%, aproximadamente 15 moles%, aproximadamente 20 moles%, aproximadamente 25 moles%, aproximadamente 30 moles%, o aproximadamente 40 moles%, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualesquiera de dos valores. Por ejemplo, la cantidad de uno o más ICAs, si están presentes, en el fluido de reciclado en la línea 140 puede ser desde aproximadamente 1 mol% a aproximadamente 25 moles%, desde aproximadamente 3 moles% a aproximadamente 10 moles%, desde aproximadamente 5 moles% a aproximadamente 20 moles%, desde aproximadamente 7 moles% a aproximadamente 15 moles%, desde aproximadamente 10 moles% a aproximadamente 20 moles%, o desde aproximadamente 6 moles% a aproximadamente 18 moles%. La concentración de hidrógeno, si está presente, en el fluido de reciclado en la línea 140 puede ser desde un punto bajo de aproximadamente 100 ppm, aproximadamente 500 ppm, aproximadamente 1.000 ppm, o aproximadamente 1.500 ppm a un punto alto de aproximadamente 3.000 ppm, aproximadamente 5.000 ppm, aproximadamente 7.000 ppm, o aproximadamente 10.000 ppm, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualesquiera de dos valores. La concentración del uno o más gases inertes y/o líquidos, por ejemplo nitrógeno y/o argón, si están presentes, en el fluido de reciclado en la línea 140 puede estar en el intervalo desde un punto bajo de aproximadamente 1 mol%, aproximadamente 5 moles%, aproximadamente 10 moles%, o aproximadamente 15 moles% a un punto alto de aproximadamente 20 moles%, aproximadamente 30 moles%, aproximadamente 40 moles%, aproximadamente 50 moles%, o aproximadamente 60 moles%, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualesquiera de dos valores. Por ejemplo, la cantidad del uno o más gases inertes y/o líquidos en la línea 140, si están presentes, puede variar desde aproximadamente 5 moles% a aproximadamente 30 moles%, aproximadamente 10 moles% a aproximadamente 35 moles%, aproximadamente 15 moles% a aproximadamente 25 moles%, aproximadamente 15 moles% a aproximadamente 40 moles%, o aproximadamente 10 moles% a aproximadamente 25 moles%.

La alimentación vía la línea 209 puede ser introducida a la boquilla 203 a una velocidad en el intervalo de un punto bajo de aproximadamente 100 kg/hora, aproximadamente 450 kg/hora, aproximadamente 800 kg/hora, aproximadamente 1.000 kg/hora, o aproximadamente 1.200 kg/hora a un punto alto de aproximadamente 1.350 kg/hora, aproximadamente 1.500 kg/hora, aproximadamente 1.800 kg/hora, aproximadamente 2.000 kg/hora, aproximadamente 2.200 kg/hora, aproximadamente 2.500 kg/hora, aproximadamente 2.700 kg/hora, o aproximadamente 3.000 kg/hora, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualesquiera de dos valores. La cantidad de alimentación introducida a la boquilla 103 vía la línea 209 puede ser de menos de aproximadamente 30% en peso, menos de aproximadamente 25% en peso, menos de aproximadamente 20% en peso, menos de aproximadamente 15% en peso, menos de aproximadamente 10% en peso, menos de aproximadamente 7% en peso, menos de aproximadamente 5% en peso, o menos de aproximadamente 2% en peso, basado en la cantidad del uno o más monómeros consumidos en el reactor 101. La cantidad de alimentación introducida a la boquilla 103 vía la línea 209 y, si opcionalmente vía la línea 123 puede ser menos de aproximadamente 30% en peso, menos de aproximadamente 25% en peso, menos de aproximadamente 20% en peso, menos de aproximadamente 15% en peso, menos de aproximadamente 10% en peso, menos de aproximadamente 7% en peso, menos de aproximadamente 5% en peso, o menos de aproximadamente 2% en peso, basado en la cantidad del uno o más monómeros consumidos en el reactor 101. Por ejemplo, la cantidad de alimentación introducida a la boquilla 203 vía la línea 209 puede ser desde un punto bajo de aproximadamente 10% en peso, aproximadamente 12% en peso, aproximadamente 15% en peso, o aproximadamente 17% en peso a un punto alto de aproximadamente 20% en peso, aproximadamente 23% en peso, aproximadamente 25% en peso, aproximadamente 27% en peso, o aproximadamente 30% en peso, basado en la cantidad del uno o más monómeros consumidos en el reactor 101, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualesquiera de dos valores. En otro ejemplo, la cantidad de alimentación introducida a la boquilla 203 vía la línea 209 puede ser desde aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 30% en peso, desde aproximadamente 15% en peso a aproximadamente 25% en peso, desde aproximadamente 18% en peso a aproximadamente 26% en peso, desde aproximadamente 19% en peso a aproximadamente 22% en peso, o desde aproximadamente 13% en peso a aproximadamente 27% en peso, basado en la cantidad del uno o más monómeros consumidos en el reactor 101. En una o más formas de realización, la cantidad de alimentación introducida a la boquilla 103 vía la línea 209 y/o 123 puede ser mayor que la cantidad del uno o más monómeros consumido en el reactor 101, por ejemplo, durante la iniciación del reactor, condiciones de parado, y/o apagado.

Debería remarcarse que puede usarse cualquier boquilla para introducir el catalizador vía la línea 105 y la alimentación 209. Dependiendo de la configuración específica de la boquilla, el gas de purga de la línea 204 puede o puede no ser introducido dentro. Por ejemplo, la configuración específica de la boquilla 103 comentada y descrita anteriormente en referencia a la Figura 1 no necesita un flujo de gas de purga. Boquillas ilustrativas pueden ser

similares a las comentadas y descritas en los documentos de patente de Estados Unidos números U.S.: 5.693.727; 5.962.606; 6.075.101; 6.211.310; 6.489.408; 6.500.905; y 7.989.562; publicaciones de solicitud de patente de los Estados Unidos números: 20100298493 y 20100041841; y documentos de patente internacional WO/2002/038629A2; WO/2008/042177A1; WO/2008/042078A1; y WO/2008/042182A1.

Debería remarcarse que la boquilla 103 puede utilizarse en el sistema de polimerización 200. De igual manera, la boquilla 203 puede utilizarse en el sistema de polimerización 100. Dicho de otra forma, una parte del fluido de reciclado en la línea 140 puede proporcionar al menos una parte de la alimentación a cualquier boquilla configurada para introducir el catalizador en la línea 105 al lecho fluido 115 dispuesto dentro del reactor 101 de los sistema de polimerización 100, 200. La operación del sistema de polimerización 200 y el catalizador en la línea 105 pueden ser como se comentó y describió anteriormente con referencia al sistema de polimerización 100.

Considerando el producto de polimerización de la línea 168, el polímero puede ser o incluir cualquier tipo de polímero o material polimérico. Polímeros ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, poliolefinas, poliamidas, poliésteres, policarbonatos, polisulfonas, poliacetales, polilactonas, polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno, óxido de polifenileno, sulfuro de polifenileno, polímeros de estirenoacrilonitrilo, anhídrido de estireno maleico, poliimidas, policetonas aromáticas, o mezclas de dos o más de los anteriores. Poliolefinas adecuadas pueden incluir, pero no están limitadas a, polímeros que comprenden una o más olefinas C_2 a C_{40} lineales, ramificadas o cíclicas, preferiblemente polímeros que comprenden propileno copolimerizado con una o más olefinas C_3 a C_{40} , preferiblemente una alfa olefina C_3 a C_{20} , o alfa olefina C_3 a C_{10} . Poliolefinas preferidas incluyen, pero no se limitan a, polímeros que comprenden etileno, incluyendo pero no limitado a etileno copolimerizado con una olefina C_3 a C_{40} , preferiblemente una alfa olefina C_3 a C_{20} , tal como propileno y/o buteno.

Productos de polímero preferidos incluyen homopolímeros o copolímeros de olefinas C_2 a C_{40} , preferiblemente olefinas C_2 a C_{20} , tales como copolímeros de una alfa-olefina y otra olefina o alfa-olefina (el etileno puede definirse como que es una alfa-olefina). En una o más formas de realización, los polímeros son o incluyen homopolietileno, homopolipropileno, propileno copolimerizado con etileno y o buteno, etileno copolimerizado con uno o más de propileno, buteno o hexeno, y dienos opcionales. Ejemplos incluyen polímeros termoplásticos tales como polietileno de densidad ultrabaja, polietileno de muy baja densidad, polietileno de baja densidad lineal, polietileno de baja densidad, polietileno de densidad media, polietileno de alta densidad, polipropileno, polipropileno isotáctico, polipropileno muy isotáctico, polipropileno sindiotáctico, copolímeros aleatorios de propileno y etileno y/o buteno y/o hexeno, elastómeros tales como goma de etileno propileno, goma de monómero dieno de etileno propileno, neopreno, y mezclas de polímeros termoplásticos y elastómeros, tales como por ejemplo elastómeros termoplásticos y plásticos endurecidos con gomas.

La densidad puede determinarse según la norma ASTM D792. La densidad se expresa en gramos por centímetro cúbico (g/cm^3) a menos que se indique de otra manera. El polietileno puede tener una densidad que varía desde un punto bajo de aproximadamente $0,89 g/cm^3$, aproximadamente $0,90 g/cm^3$, o aproximadamente $0,91 g/cm^3$ a un punto alto de aproximadamente $0,95 g/cm^3$, aproximadamente $0,96 g/cm^3$, o aproximadamente $0,97 g/cm^3$, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualesquiera de dos valores. El polietileno puede tener una densidad en bruto, medida según ASTM D1895 método B, de desde aproximadamente $0,25 g/cm^3$ a aproximadamente $0,5 g/cm^3$. Por ejemplo, la densidad del polietileno en bruto puede variar desde un punto bajo de aproximadamente $0,30 g/cm^3$, aproximadamente $0,32 g/cm^3$, o aproximadamente $0,33 g/cm^3$ a un punto alto de aproximadamente $0,40 g/cm^3$, aproximadamente $0,44 g/cm^3$, o aproximadamente $0,48 g/cm^3$, con intervalos adecuados que comprenden la combinación de cualesquiera de dos valores.

El polietileno puede ser adecuado para tales artículos como películas, fibras, textiles no tejidos y/o tejidos, artículos extruidos, y/o artículos moldeados. Ejemplos de películas incluyen películas sopladas o moldeadas formadas por extrusión conjunta o por laminación útiles como películas que se encogen, películas que se adhieren, películas que se estiran, películas que sellan, películas orientadas, empaquetamiento de snacks, bolsas para pesos pesados, bolsas de la compra, empaquetamiento de alimentos asados y congelados, empaquetamiento médico, revestimientos industriales, membranas, etc. en aplicaciones en contacto con los alimentos y para no contacto con los alimentos, películas para la agricultura y láminas. Ejemplos de fibras incluyen las torneadas en estado de fusión, torneadas en solución y operaciones de fibras fundidas sopladas para uso en forma de tejido o no tejido para hacer filtros, tejidos para pañales, productos de higiene, ropas médicas, geotextiles, etc. Ejemplos de artículos extruidos incluyen tubos, tubos médicos, recubrimientos de alambres y cables, tuberías, geomembranas, y revestimientos de estanques. Ejemplos de artículos moldeados incluyen construcciones sencillas y de varias capas en la forma de botellas, tanques, artículos grandes huecos, recipientes de comida rígidos y juguetes, etc.

Ejemplos

Para proporcionar un mejor entendimiento de la descripción anterior, se proporcionan los siguientes ejemplos no limitativos. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso.

Proceso de polimerización en fase gaseosa en lecho fluido de planta piloto

En los siguientes Ejemplos 1-4, se evaluó un sistema de catalizador mixto que produjo polietileno bimodal usando un proceso de polimerización en fase gaseosa de planta piloto. Las reacciones de polimerización se condujeron en un reactor continuo de lecho fluido a escala de planta piloto de 0,57 metros de diámetro interno y 4 metros de altura de lecho. El lecho fluido estaba formado por gránulos de polímero. Los flujos gaseosos de alimentación de etileno e hidrógeno junto con el comonomero líquido (Hexeno) se mezclaron juntos en un arreglo de mezcla de T y se introdujeron por debajo del lecho del reactor dentro de la línea de gas de reciclado. Las velocidades de flujo individuales del etileno, hidrógeno y comonomero se controlaron para mantener una composición diana fija. También se controló el comonomero para mantener una relación molar de comonomero a etileno constante. La concentración de etileno se controló para mantener constante una presión parcial de etileno. El hidrógeno se controló para mantener una relación molar de hidrógeno a etileno constante. Las concentraciones de todos los gases se midieron con un cromatógrafo de gases en línea a fin de asegurar una composición relativamente constante en el flujo de gas de reciclado. Isopentano también se alimentó al reactor.

El lecho de reacción de partículas poliméricas crecientes dentro del reactor se mantuvo en un estado fluido por el flujo continuo de un gas de reemplazamiento y reciclado a través de la zona de reacción. Para mantener el estado fluido dentro del reactor la velocidad superficial del gas se mantuvo a de 0,6 m/s a 0,8 m/s. El reactor se operó a una presión total de 2.170 kPa y la temperatura del reactor se ajustó basada en el producto deseado.

El sistema de catalizador mixto se mezcló con fluidos vehículo (isopentano y nitrógeno) para proporcionar una papilla de catalizador y se inyectó directamente en el reactor usando una boquilla que tenía un tubo en un ensamblaje de tubo que estaba dispuesto dentro de un tubo de soporte y la punta del tubo en un ensamblaje de tubo que se extendía más allá del final del tubo de soporte por de 6 mm a 26 mm. El diámetro externo del ensamblaje de tubo del catalizador fue de 6,35 mm. El tubo de soporte era una tubería insertada dentro del reactor que tenía un agujero horadado con un diámetro de 15,875 mm. La velocidad de la papilla de catalizador introducida en el reactor se ajustó para mantener una tasa de producción constante de polímero. En el espacio anular entre el exterior del tubo de catalizador y el interior del tubo de soporte, se usó un flujo de gas "fluido" para ayudar en la dispersión del catalizador en el reactor y mantener la punta del tubo de catalizador limpia para prevenir la formación de aglomerados. La alimentación fue gas de reciclado o "ciclado" recuperado de la parte superior del reactor y contenía primariamente etileno junto con hidrógeno, comonomero, e isopentano. La alimentación se introdujo a una velocidad de aproximadamente 1.000 kg/hora.

El lecho fluido se mantuvo a una altura de aproximadamente 4 metros eliminando una parte del lecho a una velocidad igual a la velocidad de formación del producto en partículas. La velocidad de formación del producto (tasa de producción del producto) estuvo en el intervalo de 45 kg/hora a 90 kg/hora. El producto se retiró semi-continuamente por medio de una serie de válvulas a una cámara de volumen fijo, que estaba simultáneamente en comunicación con el reactor, lo que proporcionaba una retirada eficiente del producto mientras que al mismo tiempo reciclaba una gran parte de los gases no reaccionados de vuelta al reactor. El producto recuperado se purgó para retirar hidrocarburos arrastrados y disueltos y se trató con un pequeño vapor de nitrógeno humidificado para desactivar cualesquiera cantidades traza de catalizador residual. Para mantener una temperatura del reactor constante, se ajustó la temperatura del gas de reciclado que entraba al reactor, es decir, se calentó o enfrió como fuera necesario, para acomodar cualquier cambio en la tasa de generación de calor debido a la polimerización.

Sistema de catalizador mixto

El sistema de catalizador mixto usado en los Ejemplos 1, 3, y 4 incluía un primer compuesto catalizador de metalloceno, $((\text{Me}_4\text{Cp})(\text{n-pr-Cp})\text{ZrMe}_2)$, usado como un catalizador de recorte de la solución junto con una mezcla de un catalizador no de metalloceno (HN5 o $[(2,3,4,5,6-\text{Me}_5\text{C}_6)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBz}_2$, donde Bz es un grupo bencilo), y un segundo catalizador de metalloceno, $((\text{Me}_4\text{Cp})(\text{n-pr-Cp})\text{ZrCl}_2)$. El sistema de catalizador mixto usó un activador de metilaluminoxano. El sistema de catalizador mixto usado en el Ejemplo 2 incluyó sólo el catalizador no de metalloceno y el segundo catalizador de metalloceno. Los métodos de preparación de catalizadores de este tipo se divulgan en, por ejemplo, el documento de patente de los Estados Unidos número U.S. 6.271.325.

En el Ejemplo 1, se realizaron cuatro series de polimerización separadas (Series 1A, 1B, 1C, y 1D) operando cada una a una temperatura de alimentación diferente. La Tabla 1 resume los resultados de la polimerización para el Ejemplo 1, series de polimerización 1A-D.

Tabla 1 - Ejemplo 1				
Serie de polimerización	1A	1B	1C	1D
Condiciones del reactor				
Tiempo de residencia (horas)	7,08	5,82	5,28	5,72

Tabla 1 - Ejemplo 1				
Presión parcial de C ₂ (psia)	220	220	220	220
Relación de la conc. H ₂ /C ₂ (ppm/m%)	20,03	(20,00)	20,03	19,99
Relación de la conc. C ₆ /C ₂ (m/m)	0,0057	0,0056	0,0057	0,0057
Etileno (moles%)	70,0	70,0	70,0	70,0
Isopentano (moles%)	7,7	7,7	7,7	7,7
Nitrógeno (moles%)	21,79	21,73	21,79	21,75
Presión de la reacción (psig)	300,0	300,0	300,0	300,0
Temperatura de reacción (° C)	105,7	105,9	105,7	105,9
Velocidad del gas (pies/seg)	1,95	1,95	1,95	1,95
Peso del lecho (libras)	593	592	593	595
Densidad del fluido en bruto (libras/pie ³)	13,17	14,81	13,17	11,06
Tasa de producción (libras/hora)	84	102	112	104
Primer flujo ajustado de metalloceno, (g/hr)	52,0	52,0	52,0	42,5

Propiedades del Producto				
I ₅ , Índice de fusión (grados/min)	0,11	0,12	0,14	0,12
I ₂₁ , Índice de fusión de carga alta (grados/min)	3,03	3,55	4,56	3,56
Relación del flujo de fusión (I ₂₁ /I ₅)	28,86	30,52	33,78	30,65
Densidad (g/cc)	0,9474	0,9478	0,9478	0,9470
Productividad del catalizador				
Balance de material del producto catalizador (g PE/g catalizador)	6,632	8,054	8,889	9,319
Temperatura de alimentación del gas reciclado, ° C	40,55	53,61	75,83	96,50
Flujo del pleno (libras/hora)	2.064,0	2.064,7	2.064,0	2.053,5

En el ejemplo 2, dos series separadas de polimerización (series 2A y 2B) fueron llevadas a cabo a diferentes temperaturas de alimentación. La tabla 2 resume los resultados de la polimerización para el ejemplo 2, series de polimerización 2A y B.

5

Tabla 2 - Ejemplo 2		
Serie de polimerización	2A	2B
Condiciones del reactor		

Tabla 2 - Ejemplo 2		
Serie de polimerización	2A	2B
Condiciones del reactor		
Tiempo de residencia (horas)	6,67	5,15
Presión parcial de C ₂ (psia)	220	220
Relación de la conc. H ₂ /C ₂ (ppm/m%)	20,01	20,01
Relación de la conc. C ₆ /C ₂ (m/m)	0,0064	0,0064
Etileno (moles%)	70,0	70,0
Isopentano (moles%)	6,9	6,9
Nitrógeno (moles%)	22,52	22,55
Presión de la reacción (psig)	300,0	300,0
Temperatura de reacción (° C)	105,9	105,9
Velocidad del gas (pies/segundo)	1,95	1,95
Peso del lecho (libras)	589	595
Densidad del fluido en bruto (libras/pie ³)	15,68	14,34
Tasa del producto (libras/hora)	88	116
Primer flujo ajustado de metaloceno, (g/hora)	0	0
Propiedades del Producto		
I ₅ , Índice de fusión (grados/minuto)	0,05	0,05
I ₂₁ , Índice de fusión de carga alta (grados/minuto)	1,01	1,06
Relación del flujo de fusión (I ₂₁ /I ₅)	18,78	(20,00)
Densidad (g/cc)	0,9419	0,9420
Productividad del catalizador		
Balance de material del producto catalizador (g PE/g catalizador)	3.954	5.170
Temperatura de alimentación del gas reciclado, ° C	46,67	77,78
Flujo del pleno (libras/hora)	2.192.5	2.189.1

En el ejemplo 3, se llevaron a cabo tres series de polimerización separadas (series 3A-C) a diferentes temperaturas de alimentación. La Tabla 3 resume los resultados de la polimerización para el Ejemplo 3, series de polimerización 3A-C.

Tabla 3 - Ejemplo 3			
Serie de polimerización	3A	3B	3C
Condiciones del reactor			
Tiempo de residencia (horas)	5,42	4,89	5,01
Presión parcial de C ₂ (psia)	220	220	220
Relación de la conc. H ₂ /C ₂ (ppm/m%)	20,03	20,02	20,02
Relación de la conc. C ₆ /C ₂ (m/m)	0,0070	0,0073	0,0070
Etileno (moles%)	70,1	70,0	70,0
Isopentano (moles%)	7,0	7,1	7,1
Nitrógeno (moles%)	22,26	22,29	22,31
Presión de la reacción (psig)	300,0	300,0	300,0
Temperatura de reacción (°C)	105,8	105,9	105,8
Velocidad del gas (pies/segundo)	1,95	1,95	1,95
Peso del lecho (libras)	595	596	596
Densidad del fluido en bruto (libras/pie ³)	15,73	14,49	12,63
Tasa del producto (libras/hora)	110	122	119
Primer flujo de compuesto de metalloceno, (g/hora)	44,2	37,2	36,4

Propiedades del Producto			
I ₅ , Índice de fusión (grados/min)	0,14	0,13	0,13
I ₂₁ , Índice de fusión de carga alta (grados/min)	4,43	4,36	4,40
Relación del flujo de fusión (I ₂₁ /I ₅)	32,52	33,60	34,20
Densidad (g/cc)	0,9468	0,9463	0,9464
Productividad del catalizador			
Balance de material producto/catalizador(g PE/g catalizador)	6,651	8,964	8,738
Temperatura de alimentación del gas reciclado, ° C	37,72	68,11	93,33
Flujo del pleno (libras/hora)	1.996,9	2.062,5	2.065,5

En el ejemplo 4, se llevaron a cabo tres series de polimerización separadas (series 4A-C) a diferentes temperaturas de alimentación. La Tabla 4 resume los resultados de la polimerización para el Ejemplo 4, series de polimerización 4A-C.

Tabla 4 - Ejemplo 4			
Serie de polimerización	4A	4B	4C
Condiciones del reactor			
Tiempo de residencia (horas)	4,56	4,93	5,09
Presión parcial de C ₂ (psia)	221	220	220
Relación de la conc. H ₂ /C ₂ (ppm/m%)	20,01	20,03	20,11
Relación de la conc. C ₆ /C ₂ (m/m)	0,0056	0,0052	0,0052
Etileno (moles%)	70,1	70,0	69,9
Isopentano (moles%)	6,8	6,8	6,8
Nitrógeno (moles%)	22,54	22,68	22,79
Presión de la reacción (psig)	300,0	300,0	300,0
Temperatura de reacción (° C)	105,9	105,9	105,9
Velocidad del gas (pies/segundo)	1,95	1,95	1,95
Peso del lecho(libras)	591	590	595
Densidad del fluido en bruto (libras/pie ³)	16,18	14,61	12,79
Tasa del producto (libras/hora)	130	120	117
Primer flujo de compuesto de metaloceno, (g/hora)	59,8	54,6	50,3

5

Propiedades del Producto			
I ₅ , Índice de fusión (grados/min)	0,11	0,11	0,11
I ₂₁ , Índice de fusión de carga alta (grados/min)	3,72	3,91	3,78
Relación del flujo de fusión (I ₂₁ /I ₅)	32,86	34,13	34,97
Densidad (g/cc)	0,9468	0,9466	0,9464
Productividad del catalizador			
Balance de material producto/catalizador (g PE/g Catalizador)	5.828	6.326	6.677

Propiedades del Producto			
Temperatura de alimentación del gas reciclado, ° C	39,39	71,22	93,33
Flujo del pleno (libras/hora)	2.028,2	2.027,8	2.059,8

Como se muestra en las tablas 1-4 y en el gráfico representado en la figura 3, sorprendente e inesperadamente la productividad del catalizador (g PE/g catalizador), en cada uno de los ejemplos 1-4, aumentó significativamente según la temperatura de la alimentación aumentaba. Más particularmente, en el ejemplo 1 la productividad del catalizador aumentó 6.632 g PE/g catalizador a 9.319 g PE/g catalizador cuando la temperatura de la alimentación se aumentó de 40,55° C a 96,50° C, lo que fue de aproximadamente 40,5% de aumento en la productividad del catalizador. Aumentos significativos fueron también observados en los ejemplos 2-4, donde el aumento en la productividad del catalizador fue aproximadamente de 30,7%, aproximadamente 31,4%, y aproximadamente 14,6%, respectivamente. Según esto, de los datos mostrados en las tablas 1-4 y el gráfico en la figura 3, se deduce que el aumento de la temperatura de la alimentación sustancialmente aumentó la productividad del catalizador. Esto directamente contradice el pensamiento convencional que es importante mantener la alimentación a una temperatura reducida, esto es menos de la temperatura ambiente, para alcanzar una polimerización satisfactoria.

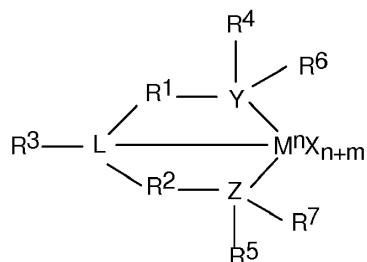
Todos los valores numéricos son "cerca de" o "aproximadamente" el valor indicado, y toman en consideración el error experimental y las variaciones que se esperarían por una persona con manejo ordinario de la técnica.

Varios términos han sido definidos anteriormente. Hasta cierto punto un término usado en una reivindicación que no está definido anteriormente, debería dársele la más amplia definición que las personas en la técnica pertinente han dado al término como se refleja en al menos una publicación publicada o patente concedida. Además, todas las patentes, procedimientos de prueba, y otros documentos citados en la solicitud se incorporan en su totalidad para referencia hasta el punto en que tales revelaciones no sean inconsistentes con esta solicitud y para todas las jurisdicciones en que la incorporación esté permitida.

Aunque la descripción anterior se refiere a las realizaciones de la presente invención, se pueden encontrar otras y posteriores formas de realización de la invención sin desviarse del alcance básico de la misma, y el alcance de la misma se determina según las reivindicaciones que siguen.

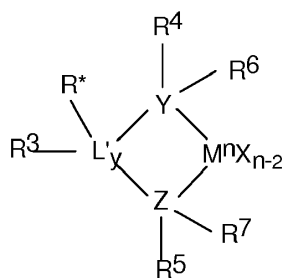
REIVINDICACIONES

1. El uso de un método para la polimerización de olefinas para aumentar la productividad del catalizador que comprende:
 - 5 hacer fluir un catalizador a través de una boquilla de inyección y dentro de un lecho fluido dispuesto dentro del reactor;
 - hacer fluir una alimentación que comprende uno o más monómeros, uno o más fluidos inertes, o una combinación de los mismos a través de la boquilla de inyección y dentro del lecho fluido, en donde la alimentación está a una temperatura mayor que la temperatura ambiente; y
 - 10 poner en contacto una o más olefinas con el catalizador dentro del lecho fluido en condiciones suficientes para producir una poliolefina.
2. El uso de la reivindicación 1, en donde la boquilla de inyección tiene dos o más caminos de flujo concéntricos y donde el método además comprende:
 - hacer fluir el catalizador a través de un primer camino de flujo concéntrico de la boquilla de inyección y dentro del reactor; y
 - 15 hacer fluir la alimentación a través de un segundo camino de flujo concéntrico de la boquilla de inyección y dentro del reactor.
3. El uso de la reivindicación 1 o 2, en donde la alimentación está a una temperatura de al menos 90° C.
4. El uso de la reivindicación 1 o 2, en donde el reactor comprende un lecho fluido dispuesto dentro de él, y en donde la alimentación está a una temperatura dentro de 30° C de la temperatura del lecho fluido.
- 20 5. El uso de la reivindicación 1, en donde el hacer fluir la alimentación a través de la boquilla de inyección y dentro del lecho fluido aumenta la productividad del catalizador en al menos 15% en comparación con hacer fluir la alimentación a través de la boquilla de inyección y dentro del lecho fluido cuando la alimentación está a una temperatura por debajo de la temperatura ambiente.
6. El uso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la alimentación comprende un fluido de reciclado recuperado del reactor.
- 25 7. El uso de la reivindicación 1, en donde la alimentación comprende el uno o más monómeros, y en donde una cantidad del uno o más monómeros introducida al reactor mediante el flujo de la alimentación a través de la boquilla de inyección comprende menos de 30 % en peso de la cantidad de olefinas consumidas dentro del reactor.
8. El uso de la reivindicación 1 o 2, en donde el catalizador y la alimentación se ponen en contacto uno con otro dentro de la boquilla.
- 30 9. El uso de la reivindicación 1, en donde el catalizador y la alimentación fluyen a través de la boquilla sin ponerse en contacto uno con otro, y en donde al salir de la boquilla el catalizador y la alimentación se ponen en contacto uno con otro dentro del lecho fluido.
10. El uso de la reivindicación 1 o 2, en donde el catalizador comprende uno o más catalizadores Ziegler-Natta, uno o más catalizadores basados en cromo, uno o más catalizadores de metalloceno, uno o más catalizadores bimetálicos, o cualquier combinación de los mismos.
- 35 11. El uso de la reivindicación 1 o 2, en donde el catalizador comprende al menos un catalizador de metalloceno y al menos un catalizador que contienen un elemento del Grupo 15.
12. El uso de la reivindicación 11, en donde el compuesto catalítico que contienen un elemento del Grupo 15 se selecciona de aquellos que tienen las siguientes estructuras:
- 40



Formula I

o



Formula II

en las que

- 5 M es un metal de transición del Grupo 3 a 12 o un metal del Grupo principal 13 o 14; cada X es independientemente un grupo saliente aniónico;
y es 0 o 1;
n es el estado de oxidación de M;
m es la carga formal del ligando representado por YZL o YZL';
L es un elemento del Grupo 15 o 16;
 - 10 L' es un elemento del Grupo 15 o 16 o grupo que contiene uno del Grupo 14;
Y es un elemento del Grupo 15;
Z es un elemento del Grupo 15;
R¹ y R² son independientemente un grupo hidrocarburo C₁ a C₂₀, un grupo que contiene un heteroátomo que tiene hasta veinte átomos de carbono, silicio, germanio, estaño, plomo, o fósforo;
 - 15 R¹ y R² pueden también estar interconectados uno a otro;
R³ está ausente, o es un grupo hidrocarburo, hidrógeno, un halógeno, o un grupo que contiene un heteroátomo;
R⁴ y R⁵ son independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, un grupo alquilo cíclico, un grupo alquilo cíclico sustituido, un grupo aralquilo cíclico, un grupo aralquilo cíclico sustituido o un sistema de anillo múltiple;
 - 20 R⁴ y R⁵ pueden estar interconectados uno a otro;
R⁶ y R⁷ están independientemente ausentes, o son hidrógeno, un grupo alquilo, halógeno, heteroátomo, o un grupo hidrocarburo; y
 - 25 R* está ausente, o es hidrógeno, un grupo que contiene un átomo del Grupo 14, un halógeno, o un grupo que contiene un heteroátomo.
13. El uso de la reivindicación 11, en donde el catalizador de metalloceno se selecciona de bis(n-propil ciclopentadienil)MX₂, (pentametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)MX₂, bis(indenil)MX₂, y (tetrametilciclopentadienil) (n-propilciclopentadienil) MX₂, en donde M es un metal del Grupo 4 , y X es un grupo saliente aniónico.
- 30 14. El uso de la reivindicación 1 o 2, en donde el catalizador es una papilla de partículas de catalizador en un líquido inerte.
15. El uso de la reivindicación 1 o 2, en donde el catalizador es una solución del catalizador en un líquido inerte.

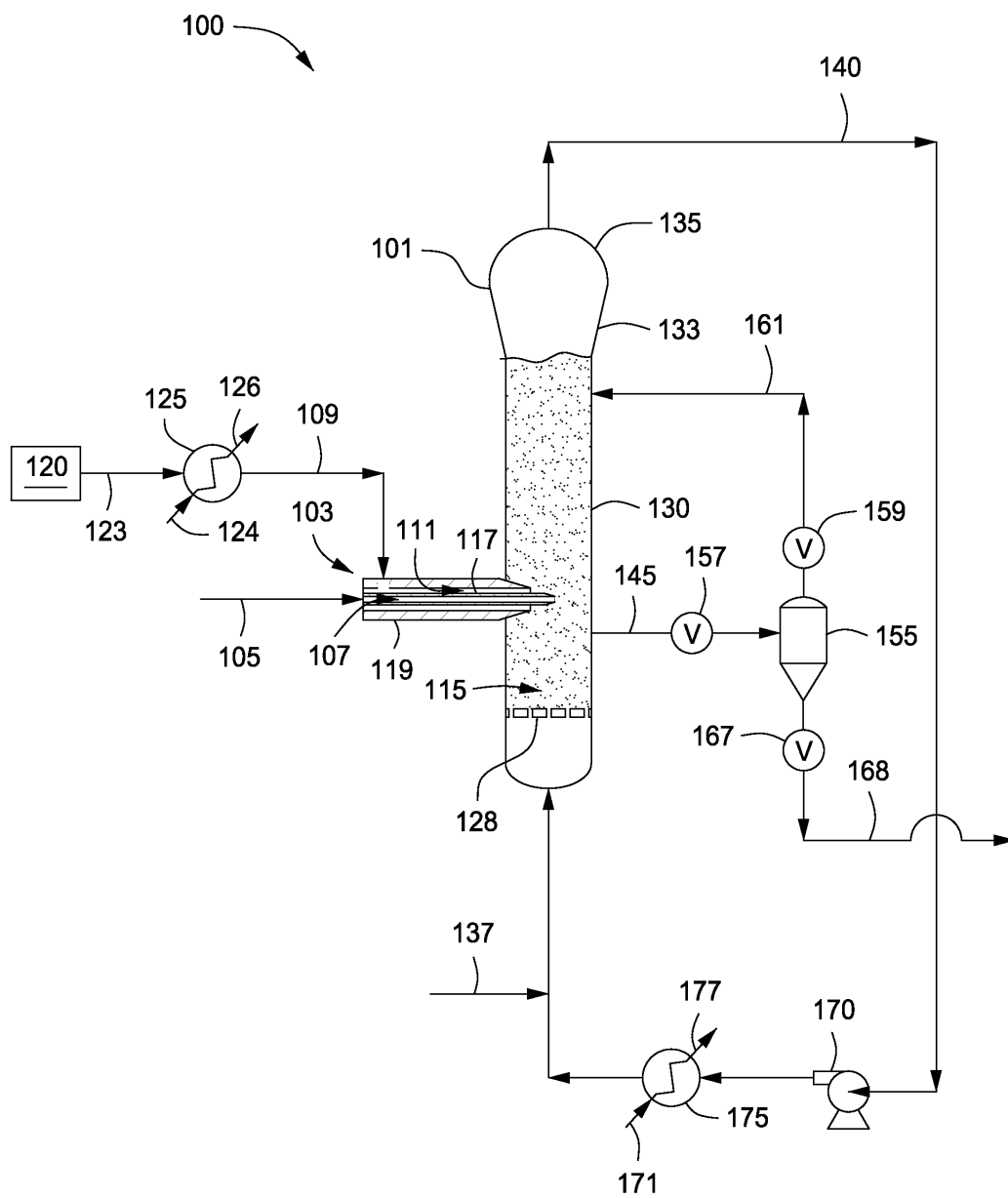


FIG. 1

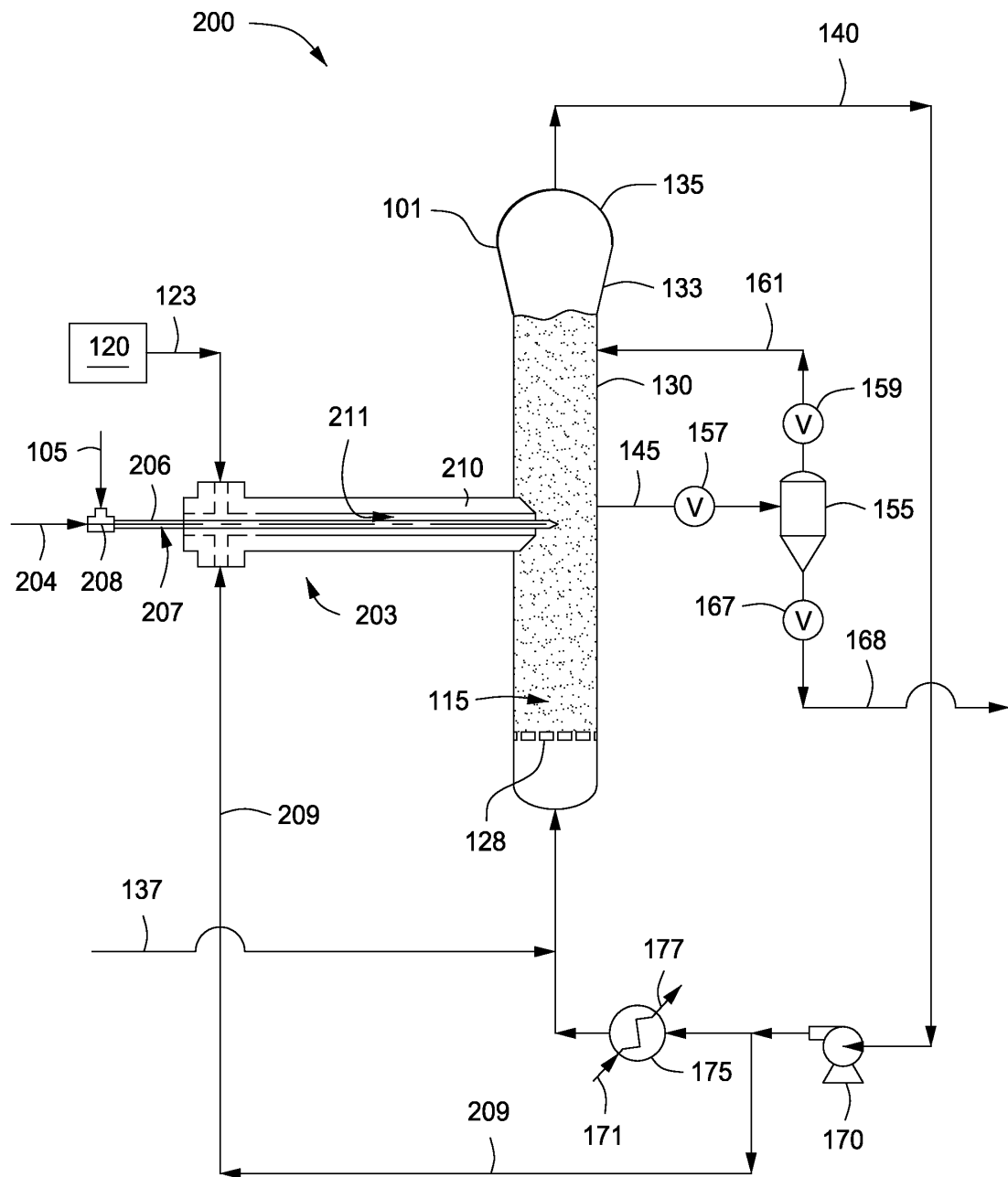


FIG. 2

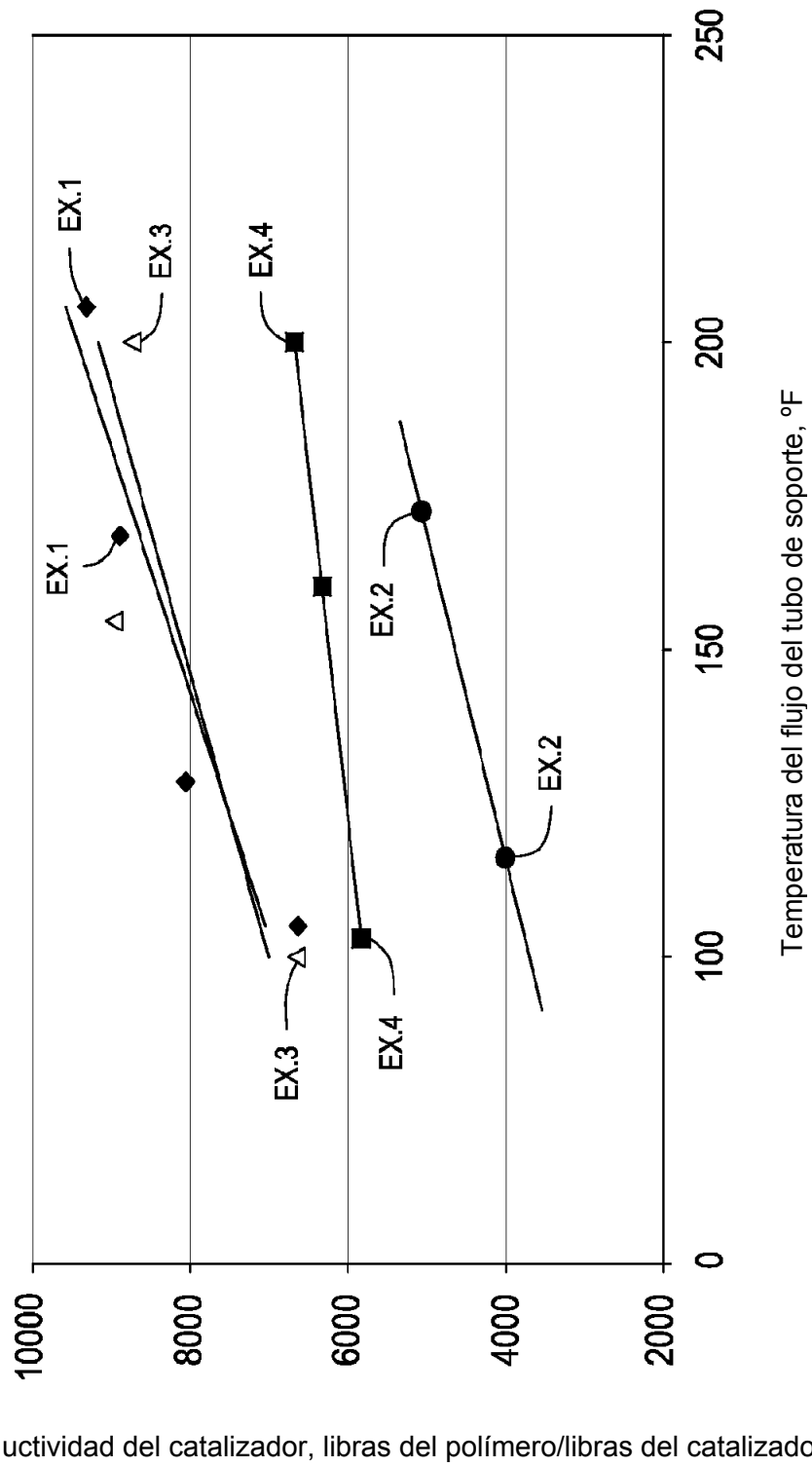


FIG. 3