(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 723 878**

(51) Int. Cl.:

B01J 37/00	(2006.01)
C08F 255/00	(2006.01)
C08F 10/00	(2006.01)
C07F 17/00	(2006.01)
C07F 7/00	(2006.01)
C08F 210/16	(2006.01)
C08F 4/659	(2006.01)
B01J 31/22	(2006.01)
C08F 110/02	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.11.2013** **PCT/US2013/070894**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **17.07.2014** **WO14109832**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2013** **E 13798893 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019** **EP 2945737**

(54) Título: **Métodos para preparar sistemas catalíticos con productividad aumentada**

(30) Prioridad:

14.01.2013 US 201361752182 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.09.2019

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

LYNN, TIMOTHY, R.;
HUSSEIN, F., DAVID;
PEQUENO, R., ERIC;
ZILKER, DANIEL, P., JR.;
SAVATSKY, BRUCE, J. y
AWE, MICHAEL, D.

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 723 878 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

Métodos para preparar sistemas catalíticos con productividad aumentada

Campo

La invención generalmente se refiere a métodos para preparar sistemas catalíticos. Más particularmente, las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren a métodos de producción de sistemas catalíticos que comprenden metaloceno u otros componentes catalíticos de sitio único, en donde los sistemas catalíticos tienen productividad aumentada.

Antecedentes

Los avances en la polimerización y los catalizadores han producido nuevos polímeros que tienen propiedades físicas y mecánicas mejoradas útiles en una amplia variedad de productos y aplicaciones. Con el desarrollo de nuevos catalizadores, la elección de polimerización, tal como disolución, lechada, alta presión, o fase gaseosa, para producir un polímero particular se ha expandido en gran medida. Los avances en la tecnología de polimerización también han proporcionado procesos más eficientes, altamente productivos y económicamente mejorados.

El documento WO-A-03/102037 describe una composición catalítica sólida, particulada, heterogénea que comprende una parte Ziegler Natta y una parte de metaloceno preparado por la técnica de secado por pulverización.

El documento EP-A-763.546 describe un proceso para producir catalizadores de metaloceno en vehículos inertes usando reactores en fase gaseosa.

El documento WO-A-02/46246 describe un proceso para polimerizar olefinas que comprende: combinar de forma continua una lechada de componente catalítico con una disolución de componente catalítico para formar una composición catalítica e introducir la composición catalítica y una o más olefinas en un reactor de polimerización operativo.

El documento US-A-5.652.314 describe un proceso para preparar un componente catalítico cambiado de forma que comprende (1) poner en contacto un compuesto de dihidrocarbilóxido de magnesio con dióxido de carbono en presencia de un agente formador de lechada para formar una lechada de compuesto de dihidrocarbilóxido de magnesio carboxilado; (2) añadir una carga a la lechada o bien antes o después de la carboxilación de la etapa (1); y (3) secar por pulverización la lechada de la etapa (2) para evaporar el agente de formación de lechada y producir partículas sólidas del compuesto de dihidrocarbilóxido de magnesio carboxilado que incorpora la carga.

Se han usado ampliamente componentes catalíticos de metaloceno para producir poliolefinas tales como polímeros de polietileno. Han proporcionado procesos eficientes y una variedad de polímeros nuevos y mejorados. Además, se han usado también sistemas catalíticos que comprenden más de un componente catalítico, en efecto, que proporcionan más de un sitio activo para polimerizar monómeros durante el proceso de polimerización. Los sistemas catalíticos que comprenden dos o más componentes catalíticos diferentes se han usado, por ejemplo, para producir polímeros multimodales. Sin embargo, hay un foco continuo en la industria en el desarrollo de nuevos y mejorados sistemas catalíticos. Algunos se han enfocado en el diseño del sistema catalítico para producir nuevos polímeros, otros en la capacidad operativa mejorada, y aún otros en la mejora de la productividad catalítica. La productividad de un catalizador puede ser una preocupación importante para los productores de poliolefina.

Un número de metodologías usadas para distribuir los catalizadores a los reactores necesitan que el catalizador esté soportado en un vehículo inerte tal como sílice. Impregnar un catalizador en un soporte se ha encontrado a menudo que provoca una disminución significativa en la actividad catalítica. Además, grandes partículas (>25 micrómetros) del material de soporte se han encontrado frecuentemente en el producto polimérico acabado. Estas partículas pueden afectar de forma adversa a las propiedades del polímero. Esto se ha observado en aplicaciones de película donde partículas de sílice no explotadas aparecen como defectos o geles. Las técnicas de secado por pulverización se han empleado como una alternativa a las partículas soportadas. Una vez que un sistema catalítico se ha secado por pulverización, el sistema catalítico seco por pulverización puede añadirse a un diluyente para formar una lechada catalítica y bombearse a un reactor de polimerización.

Compendio

Se describe en la presente memoria un método de ejemplo para producir un sistema catalítico que comprende proporcionar una composición catalítica que comprende un disolvente seleccionado de tolueno y benceno y un componente catalítico de sitio único, calentar un gas inerte a una temperatura en un intervalo de 100ºC a 150ºC, y secar por pulverización la composición catalítica en presencia del gas inerte para formar un sistema catalítico secado por pulverización que comprende el componente catalítico de sitio único.

También se describe en la presente memoria un método para producir un sistema catalítico que comprende proporcionar una composición catalítica que comprende un disolvente seleccionado a partir de tolueno y benceno, un activador, un material de carga, un catalizador de metaloceno y un catalizador que contiene Grupo 15; calentar un gas

inerte a una temperatura en un intervalo de 100ºC a 150ºC; y secar por pulverización la composición catalítica en presencia del gas inerte para formar un sistema catalítico seco por pulverización que comprende el activador, el material de carga, el catalizador de metaloceno y el catalizador que contiene Grupo 15.

El sistema catalítico seco por pulverización puede tener un aumento en la productividad de al menos 10% en una reacción de polimerización, cuando se compara con otro sistema catalizador seco por pulverización preparado a partir de la misma composición catalítica mediante un proceso que comprende calentar el gas inerte a una temperatura de al menos 160ºC.

Breve descripción de los dibujos

El dibujo ilustra ciertos aspectos de las realizaciones descritas y no debería usarse para limitar o definir la invención.

La Figura es un diagrama de bloque esquemático que representa un aparato de secado por pulverización adecuado para formar un sistema catalítico seco por pulverización según las realizaciones descritas en la presente memoria.

Descripción detallada

Las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren generalmente a métodos para la producción de sistemas catalíticos que se utilizan en sistemas de polimerización de poliolefinas. En particular, las realizaciones se refieren a métodos de producción de sistemas catalíticos que tienen productividad aumentada.

Los sistemas catalíticos se secan por pulverización usando un proceso que se ha modificado para tener una menor temperatura de entrada para el gas de secado inerte. Por ejemplo, el gas de secado inerte puede calentarse a una temperatura en un intervalo de 100°C a 150°C. Disminuyendo la temperatura de entrada del gas de secado inerte, se ha encontrado que la productividad de los sistemas catalíticos secos por pulverización puede aumentarse significativamente. Por consiguiente, estos sistemas catalíticos permiten la polimerización a menores temperaturas del reactor y por consiguiente procesos de polimerización más eficientes y económicos.

El término "catalizador", como se usa en la presente memoria, se usa de forma intercambiable con el término "componente catalítico", e incluye cualquier compuesto o combinación de compuestos y componentes, que sea capaz de aumentar la velocidad de una reacción química, tal como la polimerización de una o más olefinas.

El término "sistema catalítico", como se usa en la presente memoria, puede referirse a una composición que comprende cualquier número de catalizadores, activadores y materiales de carga, y cualquier combinación de los mismos, como se describe en la presente memoria.

Los términos "productividad" o "productividad catalítica", como se usan en la presente memoria, se refieren al peso de polímero producido por peso del catalizador usado en el proceso de polimerización.

Componentes catalíticos

Los sistemas catalíticos producidos según las realizaciones descritas pueden comprender un componente catalítico de un único sitio. El componente catalítico de sitio único puede incluir cualquier catalizador de polimerización de olefinas que tenga un sitio activo esencialmente único para la polimerización de coordinación. Dichos catalizadores son típicamente complejos de metal de transición que contienen un metal de transición y al menos un ligando secundario que permanece unido al metal de transición durante la polimerización. El metal de transición se usa generalmente en un estado catiónico reducido y se estabiliza mediante un co-catalizador o activador. Los ligandos secundarios pueden ser una estructura capaz de formar un enlace tal como, aunque no limitado a, ligandos ciclopentadienilo o estructuras anulares de tipo similar, piridinilo o amida. Para polimerizaciones de coordinación, dichos catalizadores tienen típicamente un ligando capaz de extracción y un ligando en que el grupo olefínico puede insertarse.

Los componentes catalíticos de sitio único se seleccionan del grupo que consiste en un catalizador de metaloceno, catalizador que contiene Grupo 15 y combinaciones de los mismos. El componente catalítico de sitio único puede usarse solo o en varias combinaciones o mezclas. Los componentes catalíticos pueden usarse con co-catalizadores, activadores y/o promotores bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, el componente catalítico de sitio único puede combinarse con un aluminoxano como un co-catalizador (o activador) o secuestrante o ambos. Lo siguiente es una breve descripción de ciertos catalizadores adecuados para usar en realizaciones particulares.

Catalizadores de metaloceno

El componente catalítico de sitio único puede comprender un catalizador de metaloceno. Los catalizadores de metaloceno adecuados pueden representarse por la Fórmula (I):

$$Cp^{A}Cp^{B}MX_{n} \qquad (I)$$

en donde M es un metal de transición; cada X está unido 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 realizaciones, n es o 1 o 2. M, X, y Cp se describen en más

detalle a continuación.

El átomo de metal "M" del catalizador de metaloceno puede seleccionarse a partir de átomos de los Grupos 3 a 12 y átomos del Grupo lantánido; o puede seleccionarse de átomos de los Grupos 3 a 10; o puede seleccionarse de Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir y Ni; o puede seleccionarse de átomos de los Grupos 4, 5 y 6; o puede 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 oscilar de 0 a +7; o puede ser +1, +2, +3, +4 o +5; o puede ser +2, +3 o +4. El (los) ligando(s) Cp forma(n) al menos un enlace químico con el átomo de metal M. Los ligandos Cp son distintos de los grupos salientes X, unidos al átomo de metal M en que no son altamente susceptibles a reacciones de sustitución/extracción.

Cp^A y Cp^B son, independientemente, uno o más anillos o sistemas anulares, al menos una parte de los cuales incluye sistemas π-unidos, tal como ligandos cicloalcadienilo y análogos heterocíclicos. Los anillos o sistemas anulares comprenden típicamente átomos seleccionados de átomos de los Grupos 13 a 16, y, en algunas realizaciones, los átomos que constituyen los ligandos Cp^A y Cp^B se seleccionan del carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, fósforo, germanio, boro, aluminio y combinaciones de los mismos, donde el carbono constituye al menos el 50% de los miembros anulares. En algunas realizaciones, los ligandos Cp^A y Cp^B se seleccionan de ligandos ciclopentadienilo sustituidos y no sustituidos y ligandos isolobal a ciclopentadienilo. Ejemplos no limitantes de dichos ligandos incluyen ciclopentadienilo, ciclopentafenantrenilo, indenilo, benzindenilo, fluorenilo, octahidrofluorenilo, ciclooctatetraenilo, ciclopentaciclododeceno, fenantrindenilo, 3,4-benzofluorenilo, 9-fenilfluorenilo, 8-H-ciclopent[a]acenaftilenilo, 7-H-dibenzofluorenilo, indeno[1,2-9]antreno, tiofenoindenilo, tiofenofluorenilo, versiones hidrogenadas de los mismos (p.ej., 4,5,6,7-tetrah$_i$droindenilo o "H_4 Ind"), versiones sustituidas de los mismos (como se trata y se describe en más detalle a continuación), y versiones heterocíclicas de los mismos.

Cp^A y Cp^B pueden ser iguales o diferentes, cualquiera o ambos de los cuales pueden contener heteroátomos y cualquiera o ambos de los cuales pueden estar sustituidos por cualquier combinación de uno o más grupos de sustitución, R. Ejemplos no limitantes de grupos sustituyentes R incluyen radicales hidrógeno, 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, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxicarbonilos, ariloxicarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquil-carbamoilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos y combinaciones de los mismos.

Ejemplos no limitantes más particulares de sustituyentes de alquilo R asociados incluyen grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo, fenilo, metilfenilo y terc-butilfenilo y similares, que incluyen todos sus isómeros, por ejemplo butilo terciario, isopropilo y similares. Otros radicales posibles 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; y radicales organometaloides sustituidos con halocarbilo que incluyen tris(trifluorometil)sililo, metilbis(difluorometil)sililo, bromometildimetilgermilo y similares; y radicales de boro disustituidos que incluyen dimetilboro por ejemplo; y radicales del Grupo 15 disustituidos que incluyen dimetilamina, dimetilfosfina, difenilamina, metilfenilfosfina, radicales del Grupo 16 que incluyen metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, sulfuro de metilo y sulfuro de etilo. Otros sustituyentes R incluyen olefinas, tales como, aunque no limitadas a, sustituyentes olefínicamente insaturados que incluyen ligandos terminados en vinilo, por ejemplo 3-butenilo, 2-propenilo, 5-hexenilo y similares. En algunas realizaciones, al menos dos grupos R, por ejemplo, dos grupos R adyacentes, se unen para formar una estructura anular que tiene de 3 a 30 átomos seleccionados de carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo, silicio, germanio, aluminio, boro y combinaciones de los mismos. Además, un grupo R sustituyente, tal como 1-butanilo, puede formar una asociación de unión al elemento M.

Cada X es un grupo saliente unido al átomo de metal de transición. Para los propósitos de la presente memoria, el término "grupo saliente" se refiere a uno o más restos químicos, tal como un ligando, unido a M, que puede extraerse del componente catalítico mediante un activador o cocatalizador, produciendo por consiguiente una especie catalítica para la polimerización u oligomerización de olefinas. Cada X se selecciona independientemente de, por ejemplo, iones 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, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxicarbonilos, ariloxicarbonilos, carbamoilos, alquil-y dialquil-carbamoilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos y combinaciones de los mismos. X puede ser unos alquilos C_1 a C_{12}, alquenilos C_2 a C_{12}, arilos C_6 a C_{12}, alquilarilos C_7 a C_{20}, alcoxis C_1 a C_{12}, ariloxis C_6 a C_{16}, alquilariloxis C_7 a C_{18}, fluoroalquilos C_1 a C_{12}, fluoroarilos C_6 a C_{12}, o hidrocarburos C_1 a C_{12} que contienen heteroátomos, y derivados sustituidos de los mismos. X puede seleccionarse de hidruro, iones halógeno, alquilos C_1 a C_6, alquenilos C_2 a C_6, alquilarilos C_7 a C_{18}, alcoxis C_1 a C_6, ariloxis C_6 a C_{14}, alquilariloxis C_7 a C_{16}, alquilcarboxilatos C_1 a C_6,

alquilcarboxilatos C_1 a C_6 fluorados, arilcarboxilatos C_6 a C_{12}, alquilarilcarboxilatos C_7 a C_{18}, fluoroalquilos C_1 a C_6, fluoroalquenilos C_2 a C_6, o fluoroalquilarilos C_7 a C_{18}; o X puede seleccionarse de hidruro, cloruro, fluoruro, metilo, fenilo, fenoxi, benzoxi, tosilo, fluorometilos y fluorofenilos; o X puede seleccionarse de alquilos C_1 a C_{12}, alquenilos C_2 a C_{12}, arilos C_6 a C_{12}, alquilarilos C_7 a C_{20}, alquilos C_1 a C_{12} sustituidos, arilos C_6 a C_{12} sustituidos, alquilarilos C_7 a C_{20} sustituidos y alquilos C_1 a C_{12} que contienen heteroátomos, arilos C_1 a C_{12} que contienen heteroátomos, y alquilarilos C_1 a C_{12} que contienen heteroátomos; o X puede seleccionarse de cloruro, fluoruro, alquilos C_1 a C_6, alquenilos C_2 a C_6, alquilarilos C_7 a C_{18}, alquilos C_1 a C_6 halogenados, alquenilos C_2 a C_6 halogenados y alquilarilos C_7 a C_{18} halogenados; o X puede seleccionarse de fluoruro, metilo, etilo, propilo, fenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, fluorometilos (mono-, di- y trifluorometilos), y fluorofenilos (mono-, di-, tri-, tetra- y pentafluorofenilos).

Los catalizadores de metaloceno adecuados pueden representarse también por la Fórmula (II):

$$Cp^A(A)Cp^BMX_n \quad (II)$$

Estos compuestos se conocen como "metalocenos en puente". Cp^A, Cp^B, M, X y n en la Fórmula (II) son como se definen anteriormente para la Fórmula (I). Además, cada ligando Cp está unido químicamente a M, y (A) está unido químicamente a cada Cp.

Ejemplos no limitantes del "grupo puente" (A) incluyen alquilos divalentes, alquilos inferiores divalentes, alquilos sustituidos divalentes, heteroalquilos divalentes, alquenilos divalentes, alquenilos inferiores divalentes, alquenilos sustituidos divalentes, heteroalquenilos divalentes, alquinilos divalentes, alquinilos inferiores divalentes, alquinilos sustituidos divalentes, heteroalquinilos divalentes, alcoxis divalentes, alcoxis inferiores divalentes, ariloxis divalentes, alquiltios divalentes, alquiltios inferiores divalentes, ariltios divalentes, arilos divalentes, arilos sustituidos divalentes, heteroarilos divalentes, aralquilos divalentes, aralquilenos divalentes, alcarilos divalentes, alcarilenos divalentes, haloalquilos divalentes, haloalquenilos divalentes, haloalquinilos 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 limitantes adicionales de grupo puente A incluyen grupos hidrocarbonados divalentes que contienen al menos un átomo del Grupo 13 a 16, tal como aunque no limitado a al menos uno de un átomo carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, aluminio, boro, germanio y estaño y combinaciones de los mismos; en donde el heteroátomo puede ser también alquilo C_1 a C_{12} o arilo sustituido para satisfacer la valencia neutra. El grupo puente (A) puede contener además grupos R sustituyentes como se define anteriormente para la Fórmula (I) que incluye radicales halógeno y hierro. Ejemplos no limitantes más particulares del grupo puente (A) se representan por alquilenos C_1 a C_6, alquilenos C_1 a C_6 sustituidos, oxígeno, azufre, $R'_2C=$, $R'_2Si=$, $-Si(R')_2Si(R'_2)-$, $R'_2Ge=$, $R'P=$ (en donde "=" representa dos enlaces químicos), donde R' se selecciona independientemente de hidruro, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, organometaloide sustituido con hidrocarbilo, organometaloide sustituido con halocarbilo, boro disustituido, átomos del Grupo 15 disustituidos, átomos del Grupo 16 sustituido, y radical halógeno; y en donde dos o más R' pueden unirse para formar un anillo o sistema anular. En algunas realizaciones, el componente catalítico de metaloceno en puente de Fórmula (II) tiene dos o más grupos puente (A).

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

El grupo puente (A) en la Fórmula (II) puede ser también cíclico, que comprende 4 a 10 miembros anulares o 5 a 7 miembros anulares. Los miembros anulares 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 anulares que pueden estar presentes como o parte del resto puente son ciclobutilideno, ciclopentilideno, ciclohexilideno, cicloheptilideno, ciclooctilideno y los correspondientes anillos donde uno o dos átomos de carbono están sustituidos por al menos uno de Si, Ge, N y O, en particular, Si y Ge. La disposición de unión entre el anillo y los grupos Cp pueden ser o bien cis-, trans- o una combinación de los mismos.

Los grupos puente (A) cíclicos pueden estar saturados o insaturados y/o llevar uno o más sustituyentes y/o estar condensados a una o más estructuras anulares distintas. Si está presente, el uno o más sustituyentes puede ser un hidrocarbilo (p.ej., alquilo tal como metilo) o halógeno (p.ej., F, Cl) o R, como se define anteriormente.

Se contempla también que, los catalizadores de metaloceno pueden incluir sus isómeros estructurales u ópticos o enantioméricos (isómeros meso y racémicos) y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, los compuestos de metaloceno pueden ser compuesto catalítico de metaloceno quiral y/o en puente. Además, como se usa en la presente memoria, un componente catalítico de metaloceno sencillo, en puente, asimétricamente sustituido que tiene un isómero racémico y/o meso no constituye, en sí mismo, al menos dos componentes catalíticos de metaloceno en puente diferentes.

Compuestos catalíticos y sistemas catalíticos de metaloceno adecuados pueden describirse en, por ejemplo, Patentes de EE.UU. núms. 4.530.914, 4.871.705, 4.937.299, 5.017.714, 5.055.438, 5.096.867, 5.120.867, 5.124.418, 5.198.401, 5.210.352, 5.229.478, 5.264.405, 5.278.264, 5.278.119, 5.304.614, 5.324.800, 5.347.025, 5.350.723, 5.384.299, 5.391.790, 5.391.789, 5.399.636, 5.408.017, 5.491.207, 5.455.366, 5.534.473, 5.539.124, 5.554.775, 5.621.126, 5.684.098, 5.693.730, 5.698.634, 5.710.297, 5.712.354, 5.714.427, 5.714.555, 5.728.641, 5.728.839, 5.753.577, 5.767.209, 5.770.753 y 5.770.664. Además, las descripciones de la publicaciones Europeas tal como EP-A-0 591 756, EP-A-0 520 732, EP-A-0 420 436, EP-B1 0 485 822, EP-B1 0 485 823, EP-A2-0 743 324 y EP-B1 0 518 092 y publicaciones PCT WO 91/04257, WO 92/00333, WO 93/08221, WO 93/08199, WO 94/01471, WO 96/20233, WO 97/15582, WO 97/19959, WO 97/46567, WO 98/01455, WO 98/06759 y WO 98/011144 pueden describir catalizadores de metaloceno útiles y sistemas catalíticos asociados.

Catalizadores que contienen Grupo 15

El componente catalítico de sitio único puede comprender un catalizador que contiene Grupo 15. Como se usa en la presente memoria, el término "catalizador que contiene Grupo 15" incluye complejos de metal del Grupo 3 al Grupo 12, en donde el metal está coordinado de 2 a 8 y el resto o restos de coordinación incluyen al menos dos átomos del Grupo 15, y hasta cuatro átomos del Grupo 15. Por ejemplo, el catalizador que contiene Grupo 15 puede ser un complejo de un metal del Grupo 4 y de uno a cuatro ligandos, de manera que el metal del Grupo 4 está al menos coordinado 2 y el resto o restos de coordinación incluyen al menos dos nitrógenos. Ejemplos del catalizador que contiene Grupo 15 adecuados se describen en los documentos WO99/01460; EP0893454A1; y Patentes de EE.UU. núms. 5.318.935; 5.889.128; 6.333.389B2; 6.271.325B1; y 7.718.566.

En algunas realizaciones, el catalizador que contiene el Grupo 15 puede incluir complejos imino-fenol del Grupo 4, complejos bis(amida) del Grupo 4, y complejos piridil-amida del Grupo 4 que son activos hacia la polimerización de olefina en cualquier grado. En una realización particular, el componente catalítico que contiene Grupo 15 puede incluir un compuesto bisamida tal como $[2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NCH_2CH_2]_2NH\ MBz_2$ o $[(2,3,4,5,6\ Me_5C_6)NCH_2CH_2]_2NHZrBz_2$, en donde M es un metal de Grupo 4, cada Bz es independientemente un grupo bencilo, y Me es metilo.

El catalizador que contiene Grupo 15 puede describirse mediante la siguiente fórmula (III):

$$\alpha_a\beta_b\gamma_g MX_n \qquad \text{(III)}$$

Cada X de fórmula (III) puede seleccionarse independientemente del grupo que consiste en iones de halógeno, hidruros, alquilos C_1 a C_{12}, alquenilos C_2 a C_{12}, arilos C_6 a C_{12}, alquilarilos C_7 a C_{20}, alcoxis C_1 a C_{12}, ariloxis C_6 a C_{16}, alquilariloxis C_7 a C_{18}, alquilos C_1 a C_{12} halogenados, alquenilos C_2 a C_{12} halogenados, arilos C6 a C_{12} halogenados, alquilarilos C_7 a C_{20} halogenados, alcoxis C_1 a C_{12} halogenados, ariloxis C_6 a C_{16} halogenados, alquilariloxis C_7 a C_{18} halogenados, hidrocarburos C_1 a C_{12} que contienen heteroátomos, y derivados sustituidos de los mismos. Cada X puede seleccionarse también del grupo que consiste en alcóxidos, fenóxidos, carboxilatos, sulfonatos, triflatos, sulfuros, sustituidos con halógeno, y derivados de los mismos. Ejemplos de carboxilatos adecuados incluyen, aunque no están limitados, a trifluoroacetato y pentafluorobenzoato. Ejemplos de sulfonatos adecuados incluyen, aunque no están limitados a, trifluorometanosulfonato ("triflato") y bencenosulfonato. En algunas realizaciones, cada X puede seleccionarse también de alquilamidas fluoradas, alquenilamidas fluoradas, alquilarilamidas fluoradas, alcoxiamidas fluoradas, ariloxiamidas fluoradas, alquilariloxiamidas fluoradas, amidas fluoradas y derivados de los mismos.

M de fórmula (III) puede seleccionarse de átomos de Grupo 3 a Grupo 12; o puede seleccionarse de átomos del Grupo 3 al Grupo 10; o puede seleccionarse de átomos del Grupo 3 al Grupo 6; o puede seleccionarse de Ni, Cr, Ti, Zr y Hf; o puede seleccionarse de Zr y Hf.

Cada β y γ de fórmula (III) puede ser grupos que cada uno comprende al menos un átomo del Grupo 14 al Grupo 16; y β (cuando está presente) y γ son grupos unidos a M a través de entre 2 y 6 átomos del Grupo 14 al Grupo 16, siendo al menos dos átomos, átomos que contienen Grupo 15. Más particularmente, β y γ son grupos que pueden seleccionarse de los que contienen Grupo 14 y Grupo 15: alquilos, arilos, alquilarilos e hidrocarburos heterocíclicos, y combinaciones químicamente unidas de los mismos; o pueden seleccionarse de los que contienen Grupo 14 y Grupo 15: alquilos C_1 a C_{10}, arilos C_6 a C_{12}, alquilarilos C_6 a C_{18} e hidrocarburos C_4 a C_{12} heterocíclicos, y combinaciones químicamente unidas de los mismos; o puede seleccionarse 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 C_4 a C_{12} heterocíclicos que contienen nitrógeno e hidrocarburos C_4 a C_{12} heterocíclicos que contienen nitrógeno sustituidos con alquilo y combinaciones químicamente unidas de los mismos; o puede seleccionarse de anilinilos, piridilos, quinolilos, pirrolilos, pirimidilos, purinilos, imidazilos, indolilos, grupos sustituidos con alquilo C_1 a C_6 seleccionados de anilinilos, piridilos, quinolilos, pirrolilos, pirimidilos, purinilos, imidazilos, indolilos; grupos sustituidos con alquilamina C_1 a C_6 seleccionados de anilinilos, piridilos, quinolilos, pirrolilos, pirimidilos, purinilos, imidazilos, indolilos; anilinilos, piridilos, quinolilos, pirrolilos, pirimidilos, purinilos, imidazilos, indolilos, sustituidos con amina; grupos sustituidos con hidroxi seleccionados de anilinilos, piridilos, quinolilos, pirrolilos, pirimidilos, purinilos, imidazilos e indolilos; fenilaminas sustituidas con metilo y combinaciones químicamente unidas de los mismos.

Cada α de fórmula (III) puede ser un resto de unión (o "puente") que, cuando está presente, forma un enlace químico con cada uno de β o dos γ, formando así un ligando "γαγ" o "γαβ" unido a M; α puede comprender además un átomo

del Grupo 14 al Grupo 16 que puede estar unido a M a través del átomo de Grupo 14 a Grupo 16; y más particularmente, α puede ser un grupo puente divalente seleccionado de alquilenos, arilenos, alquenilenos, arilenos heterocíclicos, alquilarilenos, alquilenos que contienen heteroátomos, alquenilenos que contienen heteroátomos, e hidrocarbonilenos heterocíclicos; o α puede seleccionarse del grupo que consiste en alquilenos C_1 a C_{10}, alquenilenos C_2 a C_{10}, arilenos C_6 a C_{12}, éteres C_1 a C_{10} divalentes, arilenos C_6 a C_{12} que contienen O o N, alquilenaminas C_2 a C_{10}, arilenaminas C_6 a C_{12} y derivados sustituidos de los mismos.

En la fórmula (III); a es un número entero de 0 a 2, b es un número entero de 0 a 2, y g es un número entero de 1 a 2. En algunas realizaciones, a puede ser 0 o 1; o puede ser 1. En algunas realizaciones, a es 1, b es 0 y g es 2. En la fórmula (IV), n es un número entero de 0 a 4. En algunas realizaciones, n puede ser un número entero de 1 a 3; o n puede ser un número entero de 2 a 3.

Como se usa en la presente memoria, el término "combinaciones unidas químicamente de los mismos" significa que los grupos adyacentes, (grupos β y γ) pueden formar un enlace químico entre ellos. Por ejemplo, los grupos β y γ pueden estar unidos químicamente a través de uno o más grupos α entre medias.

Como se usa en la presente memoria, los términos "alquilenaminas" y "arilenaminas" describen alquilaminas y arilaminas (respectivamente) que son deficientes en dos hidrógenos, formando así enlaces químicos con dos grupos γ adyacentes, o grupos β y γ adyacentes. Por consiguiente, un ejemplo de una alquilenamina es -$CH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2$-, y un ejemplo de un hidrocarbileno heterocíclico o arilenamina es -C_5H_3N-(piridina divalente). Un "alquileno-arilamina" es un grupo tal como, por ejemplo, -$CH_2CH_2(C_5H_3N)CH_2CH_2$-.

Activadores

Los sistemas catalíticos producidos según las realizaciones descritas pueden comprender además un activador. El activador puede secarse por pulverización con el componente catalítico. Como se usa en la presente memoria, el término "activador" se refiere a cualquier compuesto o componente, o combinación de compuestos y componentes, capaz de mejorar la capacidad de un catalizador para oligomerizar o polimerizar monómeros insaturados, tales como olefinas. Debería entenderse que los componentes catalíticos pueden activarse por catálisis de oligomerización y/o polimerización de cualquier manera suficiente para permitir la oligomerización y o polimerización de coordinación o catiónica.

Los activadores de aluminoxanos pueden utilizarse como un activador. Los aluminoxanos pueden incluir estructuras lineales, cíclicas, en jaula o poliméricas. Los aluminoxanos incluyen, por ejemplo, compuestos oligoméricos que contienen subunidades --Al(R)--O--, donde R es un grupo alquilo. En algunas realizaciones, R puede ser un grupo alquilo C_1 a C_8. Los aluminoxanos pueden contener especies lineales, cíclicas, en jaula y/o reticuladas. Ejemplos de aluminoxanos incluyen metilaluminoxano ("MAO"), metilaluminoxano modificado ("MMAO"), etilalumoxano e isobutilalumoxano. En algunas realizaciones, los alquilaluminoxanos y alquilaluminoxanos modificados son adecuados como activadores catalíticos, particularmente cuando el ligando extraíble es un haluro. Mezclas de diferentes aluminoxanos y aluminoxanos modificados pueden usarse también. Los aluminoxanos se describen además en, por ejemplo, las Patentes de EE.UU. núms. 4.665.208, 4.952.540, 5.041.584, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031 y documentos EP 0 561 476 A1, EP 0 279 586 B1, EP 0 516 476 A, EP 0 594 218 A1 y WO 94/10180.

En algunas realizaciones, puede usarse un metilalumoxano visualmente claro. Un aluminoxano turbio o gelificado puede filtrarse para producir una disolución clara o aluminoxano claro puede decantarse desde la disolución turbia. Otro aluminoxano es cocatalizador MMAO tipo 3A (disponible comercialmente de Akzo Chemicals, Inc. bajo el nombre comercial Metilalumoxano modificado tipo 3A, descrito en la Patente de EE.UU. núm. 5.041.584).

Un activador ionizante o estequiométrico, neutro o iónico, tal como tetrakis(pentafluorofenil)boro de tri(n-butil)amonio, un precursor metaloide de trisperfluorofenilboro o un precursor metaloide de trisperfluoronaftilboro, aniones de heteroborano polihalogenado (véase, por ejemplo, documento WO 98/43983), ácido bórico (véase, por ejemplo, Patente de EE.UU. núm. 5.942.459) o una combinación de los mismos, pueden usarse también. También está dentro del alcance de esta descripción usar activadores neutros o iónicos o en combinación con aluminoxano o activadores de aluminoxano modificados.

Ejemplos de activadores estequiométricos neutros pueden incluir boro, teluro, aluminio, galio e indio tri-sustituidos o mezclas de los mismos. Los tres grupos sustituyentes pueden seleccionarse cada uno independientemente del grupo de alquilos, alquenilos, halógeno, alquilos sustituidos, arilos, arilhaluros, alcoxi y haluros. En las realizaciones, los tres grupos sustituyentes pueden seleccionarse independientemente del grupo de halógeno, compuestos arilos, alquilos y alquenilos mono o multicíclicos (que incluyen halosustituidos) y mezclas de los mismos; en una clase de realizaciones son grupos alquenilo que tienen 1 a 20 átomos de carbono, grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, grupos alcoxi que tienen 1 a 20 átomos de carbono y grupos arilo que tienen 3 a 20 átomos de carbono (que incluyen arilos sustituidos). De forma alternativa, los tres grupos son alquilos que tienen 1 a 4 grupos de carbono, fenilo, naftilo o mezclas de los mismos. En otras realizaciones, los tres grupos son grupos arilo halogenados, en una realización fluorados. En aún otras realizaciones ilustrativas, el activador estequiométrico neutro es trisperfluorofenilboro o trisperfluoronaftilboro.

Los compuestos activadores estequiométricos iónicos pueden contener un protón activo, o algún otro catión asociado con, aunque no coordinado con, o solo ligeramente coordinado con, el ión restante del compuesto ionizante. Dichos compuestos y similares se describen en, por ejemplo, las publicaciones europeas EP-A-0 570 982, EP-A-0 520 732, EP-A-0 495 375, EP-B1-0 500 944, EP-A-0 277 003 y EP-A-0 277 004, y Patentes de EE.UU. núms. 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197, 5.241.025, 5.384.299 y 5.502.124 y la Serie de solicitud de patente de EE.UU. núm. 08/285.380, presentada el 3 de agosto de 1994.

Ejemplos de activadores adecuados incluyen los descritos en el documento WO 98/07515, tal como tris(2,2',2"-nonafluorobifenil)fluoroaluminato. También se contemplan combinaciones de activadores, por ejemplo, aluminoxanos y activadores ionizantes en combinación como se describe en los documentos EP-B1 0 573 120, WO 94/07928, WO 95/14044 y Patentes de EE.UU. núms. 5.153.157 y 5.453.410. El documento WO 98/09996 describe compuestos catalíticos de metaloceno activadores con percloratos, peryodatos y yodatos, que incluyen sus hidratos. Los documentos WO 98/30602 y WO 98/30603 describen el uso de (2,2'-bisfenil-ditrimetilsilicato).4THF de litio como un activador para un compuesto catalítico de metaloceno. El documento WO 99/18135 describe el uso de activadores de organo-boroaluminio. El documento EP-B1-0 781 299 describe el uso de sal de sililio en combinación con un anión compatible no coordinante. El documento WO 2007/024773 sugiere el uso de soportes de activador que pueden comprender un óxido sólido tratado químicamente, mineral de arcilla, mineral de silicato o cualquier combinación de los mismos. Además, los métodos de activación tales como el uso de radiación (véase p.ej., el documento EP-B1-0 615 981), oxidación electroquímica, y similares se contemplan también como métodos de activación para los propósitos de dar el compuesto o precursor catalítico de metaloceno neutro a un catión de metaloceno capaz de polimerizar olefinas. Otros activadores o métodos para activar un compuesto catalítico de metaloceno se describen en, por ejemplo, Patentes de EE.UU. núms. 5.849.852, 5.859.653 y 5.869.723 y documento PCT WO 98/32775.

Materiales de carga

Los sistemas catalíticos producidos según las realizaciones descritas pueden comprender además un material de carga. En algunas realizaciones, el material de carga puede secarse por pulverización con el componente catalítico y activador opcional. El componente catalítico y activador puede, por ejemplo, estar soportado en el material de carga en el sistema catalítico seco por pulverización, en que el componente catalítico y/o activador pueden depositarse en, incorporarse en, absorberse en o sobre y/o adsorberse en o sobre el material de carga.

Las realizaciones del material de carga pueden incluir cualquier material sólido que sea inerte a los demás componentes del sistema catalítico y durante la posterior polimerización. Ejemplos de materiales de carga adecuados incluyen sílice pirógena, sílice no pirógena, nitruro de boro, dióxido de titanio, óxido de zinc, poliestireno y carbonato de calcio. Puede usarse sílice hidrófoba pirógena en realizaciones particulares porque puede dar alta viscosidad a la lechada y buena resistencia al sistema catalítico seco por pulverización. Por ejemplo, pueden usarse sílices pirógenas Gasil™ o Cabosil™. En algunas realizaciones, el material particulado usado como el material de carga puede tener un tamaño de partícula promedio de 50 micrómetros o menos o 10 micrómetros o menos. En realizaciones particulares, el material de carga debería estar seco de manera que el material de carga debería estar libre de agua absorbida.

Composición catalítica

Las realizaciones de la presente invención pueden incluir la preparación de una composición catalítica que es adecuada para secar por pulverización. La composición catalítica puede comprender el componente catalítico y activador opcional en un disolvente. La composición puede ser, por ejemplo, una disolución, dispersión o suspensión del componente catalítico de sitio único y opcionalmente el activador en el disolvente. La composición puede comprender además un material de carga. En realizaciones particulares, un material de carga tal como sílice pirógena, por ejemplo, puede combinarse con un componente catalítico de sitio único y un aluminoxano para formar la composición catalítica.

La combinación del disolvente componente catalítico de sitio único, activador, disolvente y/o material de carga para formar la composición catalítica puede realizarse en cualquier orden adecuado para formar una composición catalítica que es adecuada para secar por pulverización. El componente catalítico y/o activador puede añadirse al disolvente, de forma separada o en combinación, como una disolución, lechada o polvo, por ejemplo. En algunas realizaciones, el componente catalítico y activador puede ponerse en el disolvente y dejarse reaccionar, seguido por adición del material de carga. Adicionalmente, el material de carga puede dispersarse en el disolvente, después el activador puede agitarse en el disolvente, y después el componente catalítico puede agitarse en el disolvente. Esta composición catalítica puede estar como una lechada durante 30 minutos o más con agitación suave o agitación manual para mantenerla como una suspensión antes de secar por pulverización.

Pueden añadirse dos o más componentes catalíticos juntos en la relación deseada. Son posibles procedimientos adicionales, tal como adición de un primer componente catalítico al activador/material de carga para un tiempo de reacción especificado, seguido por la adición de un segundo componente catalítico, mezclado durante otro tiempo de reacción especificado, después de lo cual la mezcla se co-pulveriza. Un aditivo, tal como 1-hexeno (p.ej., aproximadamente 10% en volumen), puede estar presente en la mezcla de activador/carga antes de la adición del primer componente catalítico.

En algunas realizaciones, pueden añadirse aglutinantes a la composición catalítica. Por ejemplo, los aglutinantes pueden añadirse como un medio de mejora de la morfología de partícula, es decir, estrechando la distribución de tamaño de partícula, disminuyendo la porosidad de las partículas y permitiendo una cantidad reducida de aluminoxano.

La composición catalítica comprende un disolvente seleccionado de tolueno y benceno. El disolvente debería permanecer generalmente líquido cuando la composición catalítica se prepara y eliminarse bajo las condiciones empleadas durante el secado por pulverización.

En algunas realizaciones, el activador puede estar presente en la composición catalítica en una cantidad de hasta 10 por ciento en peso ("% en peso") y, en algunas realizaciones, oscilan de 3% en peso a 6% en peso. En algunas realizaciones, el componente catalítico puede estar presente en la composición catalítica en una cantidad hasta 10% en peso, hasta 5% en peso o hasta 1% en peso. En algunas realizaciones, el material de carga puede estar presente en la composición catalítica en una cantidad de hasta 10 por ciento en peso ("% en peso") y, en algunas realizaciones, oscilan de 3% en peso a 6% en peso. En realizaciones particulares, la concentración del activador, material de carga y componente catalítico en la composición puede ser hasta 10% en peso y, en algunas realizaciones, oscilan de 5% en peso a 10% en peso.

En algunas realizaciones, la relación en moles del metal en el activador al metal en el (los) componente(s) catalítico(s) en la composición catalítica puede estar en un intervalo de 10000:1 a 0,5:1, 1000:1 a 0,5:1, 300:1 a 1:1, o 150:1 a 1:1.

En realizaciones particulares, la composición catalítica comprende un disolvente, un material de carga, un activador y un componente catalítico que contiene Grupo 15. En algunas realizaciones, el componente catalítico que contiene Grupo 15 comprende $[2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NCH_2CH_2]_2NH\ MBz_2$, donde M es un metal del Grupo 4 (p.ej., Zr, Hf, etc.), cada Bz es independientemente un grupo bencilo y Me es metilo. En algunas realizaciones, el componente catalítico que contiene Grupo 15 comprende $[2,3,4,5,6\text{-}Me_5C_6)NCH_2CH_2]_2NH\ MBz_2$, donde M es un metal del Grupo 4 (p.ej., Zr, Hf, etc.), cada Bz es independientemente un grupo bencilo y Me es metilo.

En otra realización, la composición catalítica comprende un disolvente, un material de carga, un activador y un componente catalítico de metaloceno. En otra realización, la composición catalítica comprende un disolvente, un material de carga, un activador, un componente catalítico que contiene Grupo 15, y un componente catalítico de metaloceno.

En otra realización, la composición catalítica comprende un disolvente, un material de carga, un activador y uno o más componentes catalíticos descritos en las Fórmulas I a III anteriores. Por ejemplo, el uno o más componentes catalíticos pueden comprender un catalizador de metaloceno representado por la Fórmula I o II anterior. Por medio de ejemplo adicional, el uno o más componentes catalíticos pueden comprender un componente catalítico que contiene Grupo 15 representado por la Fórmula III anterior. Por medio de ejemplo adicional, el uno o más componentes catalíticos pueden comprender un catalizador de metaloceno representado por la Fórmula I o II anterior y un componente catalítico que contiene Grupo 15 representado por la Fórmula III anterior.

En otra realización, la composición catalítica comprende un disolvente, un material de carga, un activador, un componente catalítico que contiene Grupo 15, y uno de los siguientes: bis(n-propilciclopentadienil)-MX_2, (pentametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)MX_2, bis(indenil)-MX_2, o (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)MX_2, donde M es zirconio, hafnio o titanio y X es metilo, cloro, bromo o flúor.

Métodos de secado por pulverización

Se describen en la presente memoria métodos para secar por pulverización la composición catalítica para formar un sistema catalítico seco por pulverización. El sistema catalítico seco por pulverización puede estar en forma de un polvo de flujo libre. Después de secar por pulverización, las realizaciones pueden incluir además combinar el sistema catalítico seco por pulverización con un diluyente para formar una lechada de catalizador adecuada para usar en la polimerización de olefina, por ejemplo. En una o más realizaciones, la lechada catalítica puede combinarse con uno o más catalizadores o sistemas catalíticos adicionales antes de la distribución a un reactor de polimerización.

Cualquiera de una variedad de diferentes métodos de secado por pulverización conocidos en la técnica y adecuados para formar sistemas catalíticos secos por pulverización puede usarse según las realizaciones descritas. En algunas realizaciones, el método de secado por pulverización puede comprender atomizar la composición catalítica. Un atomizador, tal como una boquilla atomizadora o un disco de alta velocidad centrífuga, por ejemplo, puede usarse para crear una pulverización o dispersión de gotas de la composición. Las gotas de la composición catalítica pueden entonces secarse rápidamente por contacto con un gas de secado inerte. El gas de secado inerte puede ser cualquier gas que no sea reactivo bajo las condiciones empleadas durante la atomización, tal como nitrógeno, por ejemplo. En algunas realizaciones, el gas de secado inerte se encuentra con la composición catalítica en el atomizador, lo que produce una corriente de gotas en una base continua. Las partículas secas del sistema catalítico seco por pulverización pueden atraparse fuera del proceso en un separador, tal como un ciclón, por ejemplo, que puede separar sólidos formados a partir de una mezcla gaseosa del gas de secado, disolvente y otros componentes volátiles.

De acuerdo con las realizaciones presentes, el gas de secado inerte puede calentarse para facilitar el secado de la composición. En métodos de secado por pulverización convencionales, el gas de secado inerte se ha calentado a

temperaturas tan altas como 160°C o mayores usándose normalmente temperaturas de 170ºC. Sin embargo, las realizaciones descritas en la presente memoria utilizan métodos de secado por pulverización que se han modificado para tener una menor temperatura de entrada para el gas de secado inerte. Por ejemplo, el gas de secado inerte puede tener una temperatura de entrada en el intervalo de aproximadamente 100°C a aproximadamente 150°C. Adicionalmente, el gas de secado inerte puede tener una temperatura de entrada en un intervalo de aproximadamente una baja de 115°C, 120°C, 125°C, 130°C, 135°C o 140°C a una alta de aproximadamente 140°C, 145°C o 150°C, donde los intervalos de temperatura adecuados incluyen cualquier intervalo más bajo combinado con cualquier intervalo más alto. En realizaciones particulares, el gas de secado inerte puede tener una temperatura de entrada de aproximadamente 140°C o 145°C. En realizaciones alternativas, el gas de secado inerte puede calentarse a una temperatura que es de 20% a 35% mayor que el punto de ebullición del disolvente en la composición, en base a la escala centígrada. En realizaciones particulares, el gas de secado inerte puede calentarse a una temperatura que es de 25% a 27% mayor que el punto de ebullición del disolvente, en base a la escala centígrada.

Ajustando el tamaño de los orificios de la boquilla de atomización empleada durante el secado por pulverización, por ejemplo, puede ser posible obtener partículas del sistema catalítico que tengan el tamaño de partícula deseado. De forma alternativa, para otros tipos de atomizadores tales como discos, puede ajustarse la velocidad rotacional, tamaño de disco y número/tamaño de agujeros para controlar el tamaño de partícula. En algunas realizaciones, el sistema catalizador seco por pulverización puede tener un tamaño de partícula promedio en un intervalo de aproximadamente 5 micrómetros a 200 micrómetros y, de forma alternativa de 10 micrómetros a 30 micrómetros.

En algunas realizaciones, el sistema catalítico seco por pulverización puede comprender el material de carga en una cantidad de hasta 90% en peso. Por ejemplo, el material de carga puede estar presente en una cantidad en un intervalo de 1% en peso a 70% en peso. En realizaciones particulares, el material de carga puede estar presente en una cantidad de 40% en peso a 65% en peso.

En algunas realizaciones, la relación en moles del metal en el activador al metal en el (los) componente(s) catalítico(s) en el sistema catalítico seco por pulverización puede estar en un intervalo de 10000:1 a 0,5:1, 1000:1 a 0,5:1, 300:1 a 1:1, o 150:1 a 1:1.

En algunas realizaciones, el sistema catalítico seco por pulverización puede comprender el componente catalítico en una cantidad de hasta 10% en peso. Por ejemplo, el catalizador puede estar presente en una cantidad en un intervalo de 1% en peso a 10% en peso. En realizaciones particulares, el catalizador puede estar presente en una cantidad de 1% en peso a 6% en peso.

En algunas realizaciones, el sistema catalítico seco por pulverización puede comprender el activador en una cantidad de hasta 60% en peso. Por ejemplo, el activador puede estar presente en una cantidad en un intervalo de 10% en peso a 60% en peso. En realizaciones particulares, el material activador puede estar presente en una cantidad de 30% en peso a 60% en peso.

Secando por pulverización la composición catalítica a menor temperatura de entrada para el gas de secado inerte, las realizaciones pueden proporcionar un sistema catalítico que demuestra productividad aumentada cuando se usa en un proceso de polimerización. Por ejemplo, la productividad del sistema catalítico puede aumentarse en hasta 40% o más en una reacción de polimerización, en comparación con el sistema catalítico producido mediante el secado por pulverización de la misma composición catalítica a una temperatura de 160ºC o mayor. En algunas realizaciones, la productividad puede aumentarse en al menos 10%, al menos 20%, al menos 30% o al menos 40%. En algunas realizaciones, el sistema catalítico puede tener una productividad mayor que 4.500 gramos de polímero por gramo de sistema catalítico ("g/g"), mayor que 5.000 g/g, mayor que 6.000 g/g, o mayor que 7.000 g/g.

La Figura es un diagrama esquemático que ilustra un proceso de ejemplo 10 que puede usarse para el secado por pulverización de la composición catalítica de acuerdo con realizaciones descritas. Como se ilustra, la corriente 20 de la composición catalítica puede distribuirse al atomizador 30, que puede ser un disco o boquilla de atomización, por ejemplo, por medio del tanque de alimentación 40. Se forman gotas de la composición catalítica mientras la composición catalítica sale del atomizador 30 a la cámara de secado 50. En la cámara de secado 50, las gotas de la composición catalítica pueden secarse en presencia de un gas inerte caliente. Como se ilustra, una corriente de gas 60 que comprende un gas inerte puede calentarse en el calentador 70. El calentador 70 puede calentar la corriente de gas 60 a una temperatura en el intervalo de 100ºC a 150ºC, por ejemplo. Una corriente de gas caliente 80 puede salir del calentador 70 y alimentarse a la cámara de secado 50.

Las partículas secas del sistema catalítico pueden formarse en la cámara de secado 50, por ejemplo, ya que el disolvente y otros componentes volátiles pueden eliminarse de las gotas. El sistema catalítico seco por pulverización formado en la cámara de secado 50 puede transportarse por el gas inerte al separador 90 por medio de la corriente 100, donde el sistema catalítico seco por pulverización puede separarse del gas inerte y eliminarse del separador 90 por medio de la corriente de catalizador 110. En algunas realizaciones, el separador 90 puede ser un separador ciclón. En la realización ilustrada, una corriente de gas 120 que comprende el gas inerte puede retirarse del separador 90. La corriente de gas 120 puede comprender además el disolvente que se eliminó de la composición catalítica además de otros componentes volátiles, si los hay, que pueden haber estado presentes en la composición catalítica. Un condensador 130 puede usarse para separar el disolvente y otros componentes volátiles del gas inerte en la corriente

de gas 120. La corriente 60 que comprende el gas inerte puede eliminarse del condensador 130 y reciclarse para la producción de catalizador seco por pulverización adicional. Una corriente de disolvente condensado 140 puede también retirarse del condensador 130.

Aditivos de continuidad

En los procesos de polimerización descritos en la presente memoria, puede desearse usar un aditivo de continuidad, por ejemplo, para controlar o potencialmente incluso eliminar sucesos de discontinuidad del reactor, que en general son una interrupción en la operación continua de un reactor de polimerización. Como se usa en la presente memoria, el término "aditivo o auxiliar de continuidad" y "agente antiincrustante" se refiere a compuestos o mezclas de compuestos, tales como sólidos o líquidos, que son útiles en procesos de polimerización en fase gaseosa o fase de lechada para reducir o eliminar la incrustación del reactor, donde la "incrustación" puede manifestarse mediante cualquier número de fenómenos que incluyen formación de láminas en las paredes del reactor, obturación de las tuberías de entrada y salida, formación de grandes aglomerados u otras formas de perturbaciones del reactor conocidas en la técnica. Para los propósitos de la presente memoria, los términos pueden usarse de forma intercambiable. De acuerdo con las realizaciones, el aditivo de continuidad puede usarse como parte de la composición catalítica o introducirse directamente en el reactor independientemente de la composición catalítica. En una clase de realizaciones, el aditivo de continuidad está soportado en el óxido inorgánico de la composición catalítica soportada descrita en la presente memoria.

El aditivo de continuidad específico usado puede depender al menos en parte de la naturaleza de la carga estática, el polímero particular que se produce y/o el catalizador particular que se usa. Ejemplos no limitantes de aditivos de continuidad comprenden aminas de ácidos grasos, compuestos de amida-hidrocarburo o amida etoxilada tal como se describe como "modificadores de superficie" en el documento WO 96/11961; compuestos de carboxilato tal como aril-carboxilatos y carboxilatos de hidrocarburos de cadena larga, y complejos de ácido graso-metal; alcoholes, éteres, compuestos de sulfato, óxidos metálicos y otros compuestos conocidos en la técnica. Algunos ejemplos específicos de aditivos de continuidad incluyen compuestos 1,2-diéter orgánicos, óxido de magnesio, ARMOSTAT 310, ATMER 163, ATMER AS-990 y otros ésteres de glicerol, IRGASTAT AS-990 y otras aminas etoxiladas (p.ej., N,N-bis(2-hidroxietil)octadecilamina), sulfonatos de alquilo y ésteres de ácidos grasos alcoxilados; STADIS 450 y 425, KEROSTAT CE 4009 y KEROSTAT CE 5009, sales de N-oleilantranilato de cromo, sales de calcio de ácido medialano y di-terc-butilfenol; POLYFLO 130, TOLAD 511 (copolímero de a-olefina-acrilonitrilo y poliamina polimérica), EDENOL D32, estearato de aluminio, diestearato de aluminio, monooleato de sorbitano, monoestearato de glicerol, toluato de metilo, maleato de dimetilo, fumarato de dimetilo, trietilamina, 3,3-difenil-3-(imidazol-1-il)-propino y compuestos similares. En algunas realizaciones, el aditivo de continuidad es una sal de carboxilato metálico como se describe, opcionalmente, con otros compuestos como se describe en esta sección.

Aún otros aditivos de continuidad pueden comprender polietileniminas que tienen la estructura --(CH_2--CH_2--$NH)_n$--, donde n puede ser de 10 a 10.000. Las polietileniminas pueden ser lineales, ramificadas o híper-ramificadas (es decir, que forman estructuras poliméricas dendríticas o arborescentes). Pueden ser un homopolímero o copolímero de etilenimina o mezclas de los mismos (referidos como polietilenimina(s) en adelante). Aunque pueden usarse polímeros lineales representados por la fórmula química --[CH_2CH_2NH]-- como la polietilenimina, también pueden usarse materiales que tienen ramas primarias, secundarias y terciarias. La polietilenimina comercial puede ser un compuesto que tiene ramas del polímero de etilenimina. Las polietileniminas adecuadas están disponibles comercialmente de BASF Corporation bajo el nombre comercial Lupasol. Estos compuestos pueden prepararse como un amplio intervalo de pesos moleculares y actividades de producto. Ejemplos de polietileniminas comerciales vendidos por BASF adecuados para usar en la presente invención incluyen, aunque no están limitados a, Lupasol FG y Lupasol WF.

Aditivos de continuidad aún adicionales pueden comprender una polieteramina. Como se usa en la presente memoria, el término "polieteramina" se refiere a un polímero que contiene una estructura de poliéter que termina en al menos un grupo amino. La estructura de poliéter puede estar, por ejemplo, basada en óxido de etileno, basada en óxido de propileno, basada en óxido de 1,2-butileno, basada en óxido de tetrametileno o cualquier combinación de las mismas. Las polieteraminas pueden ser, por ejemplo, un copolímero en bloque, un copolímero injertado o un copolímero de bloque-injerto. En una realización, la polieteramina es un copolímero dibloque o un copolímero tribloque. En una realización, la polieteramina puede ser un copolímero en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno. Las polieteraminas adecuadas comprenden, por ejemplo, monoaminas, diaminas y triaminas. En una realización, la estructura de poliéter termina en al menos un grupo amino primario. En otra realización, la estructura de poliéter termina en al menos un grupo amino secundario. En aún otra realización, la estructura de poliéter termina en al menos un grupo amino terciario. Las polieteraminas adecuadas incluyen las disponibles comercialmente de Huntsman Corporation bajo el nombre comercial polieteraminas JEFFAMINE®. Ejemplos de polieteraminas comercialmente disponibles para usar en realizaciones de la presente invención incluyen, aunque no están limitadas a: polieteraminas de la serie JEFFAMINE® ED, tal como polieteramina JEFFAMINE® HK-511, polieteramina JEFFAMINE® ED-600, polieteramina JEFFAMINE® ED-900 y polieteramina JEFFAMINE® ED-2003; polieteraminas de la serie JEFFAMINE® M, tal como polieteramina JEFFAMINE® M-600, JEFFAMINE® M-1000, polieteramina JEFFAMINE® M-2005 y polieteramina JEFFAMINE® M-2070; y polieteraminas de la serie JEFFAMINE® D, tal como polieteramina JEFFAMINE® D-230, JEFFAMINE® D-400, polieteramina JEFFAMINE® D-2000 y polieteramina JEFFAMINE® D-4000.

Cualquiera de los aditivos de continuidad mencionados anteriormente puede emplearse o bien solo o en combinación

como un aditivo de continuidad. Por ejemplo, la sal de carboxilato metálico puede combinarse con un agente de control que contiene amina (p.ej., una sal metálica de carboxilato con cualquier miembro de la familia que pertenece a la KEMAMINE (disponible de Crompton Corporation) o familia de productos ATMER (disponible de ICI Americas Inc.)).

Otros aditivos de continuidad útiles en las realizaciones descritas en la presente memoria se conocen bien por aquellos en la técnica. Independientemente de que aditivos de continuidad se usen, debe tenerse cuidado en la selección de un aditivo de continuidad apropiado para evitar la introducción de venenos en el reactor. Además, en realizaciones seleccionadas, debería usarse la menor cantidad de los aditivos de continuidad necesarios para estandarizar la carga estática con el intervalo deseado.

El aditivo de continuidad puede introducirse al reactor como una combinación de dos o más de los aditivos de continuidad enumerados anteriormente. El (los) aditivo(s) de continuidad puede(n) introducirse al reactor en forma de una disolución o lechada. El aditivo de continuidad puede introducirse al reactor como una alimentación individual o puede combinarse con otras alimentaciones antes de la introducción al reactor. Por ejemplo, el aditivo de continuidad puede combinarse con el catalizador o lechada catalítica antes de introducir la mezcla de lechada catalítica/aditivo de continuidad combinada al reactor.

La cantidad de aditivo de continuidad introducida al reactor y/o la lechada catalítica puede ser suficiente para proporcionar una concentración de aditivo de continuidad de 0,05 ppmw a 200 ppmw, en base a la velocidad de producción de polímero. Por ejemplo, el aditivo de continuidad puede introducirse al reactor, es decir, directamente al reactor y/o combinarse con la lechada catalítica, en una cantidad que oscila de una baja de 1 ppmw, 2 ppmw o 3 ppmw a una alta de 35 ppmw, 45 ppmw o 55 ppmw, en base de la velocidad de producción de polímero. La cantidad de aditivo de continuidad introducida al reactor puede depender, al menos en parte, en la composición catalítica particular, al pre-acondicionamiento del reactor tal como recubrimientos para controlar la acumulación estática y/u otros factores.

Procesos de polimerización

Las realizaciones para producir poliolefinas descritas en la presente memoria pueden emplear cualquier proceso adecuado para la polimerización de olefinas, que incluyen cualquier suspensión, disolución, lechada o proceso en fase gaseosa, usando equipo y condiciones de reacción conocidos, y no están limitadas a cualquier tipo específico de sistema de polimerización.

En general, el proceso de polimerización puede ser un proceso continuo en fase gaseosa, tal como un proceso en lecho fluido. En una realización, un reactor en lecho fluido puede tener una zona de reacción y una zona de reducción de velocidad (es decir, zona de desacoplamiento). La zona de reacción incluye un lecho de partículas poliméricas en crecimiento, partículas poliméricas formadas y una cantidad menor de partículas catalíticas fluidizadas por el flujo continuo del monómero gaseoso y diluyente para eliminar calor de polimerización a través de la zona de reacción. Opcionalmente, algunos de los gases recirculados pueden enfriarse y comprimirse para formar líquidos que aumentan la capacidad de eliminación de calor de la corriente de gas circulante cuando se readmiten a la zona de reacción. Una velocidad adecuada de flujo gaseoso puede determinarse fácilmente mediante un experimento sencillo. La reposición de monómero gaseoso a la corriente de gas circulante es a una velocidad igual a la velocidad a la que el producto polimérico particulado y monómero asociado con él se retira del reactor, y la composición del gas que pasa a través del reactor se ajusta para mantener una composición gaseosa en estado esencialmente estacionario en la zona de reacción. El gas que deja la zona de reacción se pasa a la zona de reducción de velocidad donde las partículas arrastradas se eliminan. Las partículas arrastradas más finas y el polvo pueden eliminarse en un ciclón y/o filtro fino. El gas se pasa a través de un intercambiador de calor en donde el calor de polimerización se elimina, se comprime en un compresor y después de devuelve a la zona de reacción.

Los procesos de polimerización en fase gaseosa útiles incluyen aquellos que utilizan un reactor de lecho fluidizado. Este tipo de reactor, y medios para operar el reactor, se conocen bien y se describen en, por ejemplo, las Patentes de EE.UU. núms. 3.709.853; 4.003.712; 4.011.382; 4.302.566; 4.543.399; 4.882.400; 5.352.749; 5.541.270; EP-A-0 802 202. Estas patentes describen procesos de polimerización en fase gaseosa en donde el medio de polimerización o bien se agita mecánicamente o se fluidiza por el flujo continuo del monómero gaseoso y el diluyente.

El proceso descrito en la presente memoria es adecuado para la producción de homopolímeros de olefinas, que incluyen etileno, y/o copolímeros, terpolímeros y similares, de olefinas, que incluyen polímeros que comprenden etileno y al menos una o más olefinas distintas. Las olefinas pueden ser alfa-olefinas. Las olefinas, por ejemplo, pueden contener de 2 a 16 átomos de carbono en una realización. En otras realizaciones, puede usarse etileno y un comonómero que comprende de 3 a 12 átomos de carbono, o de 4 a 10 átomos de carbono, o de 4 a 8 átomos de carbono. En una realización, la olefina es un monómero seleccionado del grupo que consiste en etileno, propileno y cualquier combinación de los mismos.

En las realizaciones, el polietileno puede prepararse por el proceso descrito en la presente memoria. Dicho polietileno puede incluir homopolímeros de etileno e interpolímeros de etileno y al menos una alfa-olefina en donde el contenido de etileno es al menos 50% en peso de los monómeros totales implicados. Las olefinas que pueden usarse en la presente memoria incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metilpent-1-eno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno y similares. También son usables polienos tales como 1,3-hexadieno, 1,4-

hexadieno, ciclopentadieno, diciclopentadieno, 4-viniciclohex-1-eno, 1,5-ciclooctadieno, 5-viniliden-2-norborneno y 5-vinil-2-norborneno, y olefinas formadas in situ en el medio de polimerización. Cuando las olefinas se forman in situ en el medio de polimerización, puede darse la formación de poliolefinas que contienen ramificaciones de cadena larga.

El contenido de la alfa-olefina incorporada en el copolímero puede ser no mayor que el 30% en moles en total, o puede ser de 3 a 20% en moles. El término "polietileno" cuando se usa en la presente memoria se usa genéricamente para referirse a cualquiera o todos los polímeros que comprenden etileno descritos anteriormente.

En otras realizaciones, los polímeros con base de propileno pueden prepararse mediante procesos descritos en la presente memoria. Dichos polímeros con base de propileno pueden incluir homopolímeros de propileno e interpolímeros de propileno y al menos una alfa-olefina en donde el contenido de propileno es al menos 50% en peso de los monómeros totales implicados. Los comonómeros que pueden usarse pueden incluir etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metilpenteno-1, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno y similares. También son usables polienos tales como 1,3-hexadieno, 1,4-hexadieno, ciclopentadieno, diciclopentadieno, 4-viniciclohexeno-1, 1,5-ciclooctadieno, 5-viniliden-2-norborneno y 5-vinil-2-norborneno, y olefinas formadas in situ en el medio de polimerización. Cuando las olefinas se forman in situ en el medio de polimerización, puede darse la formación de poliolefinas que contienen ramificaciones de cadena larga. En una realización, el contenido del comonómero de alfa-olefina incorporado en un polímero con base de propileno puede ser no mayor que 49% en moles en total, de 3 a 35% en moles en otras realizaciones.

El gas hidrógeno se usa habitualmente en la polimerización de olefina para controlar las propiedades finales de la poliolefina. Aumentando la concentración (presión parcial) de hidrógeno puede aumentar el índice flujo fundido (MFI) y/o índice de fusión (MI) de la poliolefina generada. El MFI o MI puede por consiguiente estar influido por la concentración de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno en la polimerización puede expresarse como una relación en moles respecto al monómero polimerizable total, por ejemplo, etileno o una mezcla de etileno y hexeno o propileno. En una realización, la cantidad de hidrógeno usada en los procesos de polimerización es una cantidad suficiente para alcanzar el MFI o MI deseado de la resina de poliolefina final. La velocidad de flujo en fusión para el polipropileno puede medirse según la norma ASTM D 1238 (230 ºC con 2,16 kg de peso); el índice de fusión (I_2) para el polietileno puede medirse según la norma ASTM D 1238 (190ºC con 2,16 kg de peso).

Otros procesos en fase gaseosa contemplados incluyen procesos de polimerización en serie o multietapas. Por ejemplo, puede usarse un reactor en etapas que emplea dos o más reactores en serie, en donde un reactor puede producir, por ejemplo, un componente de alto peso molecular y otro reactor puede producir un componente de bajo peso molecular. En algunas realizaciones, la poliolefina se produce usando un reactor en fase gaseosa por etapas. Dichos sistemas de polimerización se describen en, por ejemplo, las Patentes de EE.UU. núms. 5.627.242; 5.665.818; y 5.677.375; y las publicaciones europeas EP-A-0 794 200; EP-B1-0 649 992, EP-A-0 802 202 y EP-B-634 421.

En una realización, el uno o más reactores en un proceso de polimerización en fase gaseosa o lecho fluidizado puede tener una presión que oscila de 0,07 MPa a 7 MPa (0,7 a 70 bar (10 a 1.000 psia)), o de 1,4 a 4,2 MPa (14 a 42 bar (200 a 600 psia)). En una realización, el uno o más reactores pueden tener una temperatura que oscila de 10ºC a 150ºC, o de 40ºC a 125°C. En una realización, la temperatura del reactor puede operarse a la mayor temperatura factible teniendo en cuenta la temperatura de sinterización del polímero en el reactor. En realizaciones, la velocidad de gas superficial en el uno o más reactores puede oscilar de 0,2 a 1,1 metros/segundo (0,7 a 3,5 pies/segundo), o de 0,3 a 0,8 metros/segundo (1,0 a 2,7 pies/segundo).

Algunas realizaciones pueden usarse con sistemas de polimerización en fase gaseosa, a presiones superatmosféricas en el intervalo de 0,007 a 6,89 MPa (0,07 a 68,9 bar (1 a 1.000 psig)), de 0,345 a 2,76 MPa (3,45 a 27,6 bar (50 a 400 psig)) en algunas realizaciones, de 0,689 a 2,41 MPa (6,89 a 24,1 bar (100 a 350 psig)) en otras realizaciones, y temperaturas en el intervalo de 30 a 130ºC, o de 65 a 110ºC, de 75 a 120ºC en otras realizaciones, o de 80 a 120ºC en realizaciones adicionales. En algunas realizaciones, las temperaturas de operación pueden ser menores que 112ºC. En realizaciones, pueden usarse sistemas de polimerización en fase gaseosa agitados o en lecho fluidizado.

El proceso de polimerización puede ser un proceso continuo en fase gaseosa que incluye las etapas de: (a) introducir una corriente de reciclado (que incluye monómeros de etileno y alfa-olefina) en el reactor; (b) introducir la composición catalítica soportada; (c) retirar la corriente de reciclado del reactor; (d) enfriar la corriente de reciclado; (e) introducir en el reactor monómero(s) adicional(es) para sustituir el (los) monómero(s) polimerizado(s); (f) reintroducir la corriente de reciclado o una parte de la misma en el reactor; y (g) retirar un producto polimérico del reactor.

En realizaciones, una o más olefinas, olefinas o alfa-olefinas C_2 a C_{30}, que incluyen etileno o propileno o combinaciones de los mismos, pueden pre-polimerizarse en presencia de una composición catalítica de metaloceno antes de la polimerización principal. La pre-polimerización puede realizarse por lotes o de forma continua en fase gaseosa, en disolución o lechada, incluyendo a presiones elevadas. La pre-polimerización puede tener lugar con cualquier monómero de olefina o combinación y/o en presencia de cualquier agente de control del peso molecular tal como hidrógeno. Para ejemplos de procedimientos de pre-polimerización, véanse las Patentes de EE.UU. núms. 4.748.221; 4.789.359; 4.923.833; 4.921.825; 5.283.278; y 5.705.578 y la publicación europea EP-B-0279 863 y WO 97/44371.

Los procesos descritos en la presente memoria pueden usar opcionalmente materiales particulados inertes como

auxiliares de fluidización. Estos materiales particulados inertes pueden incluir negro de carbono, sílice, talco y arcillas además de materiales poliméricos inertes. El negro de carbono, por ejemplo, tiene un tamaño de partícula principal de 10 a 100 nanómetros, un tamaño promedio de agregado de 0,1 a 30 µm (micras), y un área superficial específica de 30 a 1500 m^2/g. La sílice tiene un tamaño de partícula principal de 5 a 50 nanómetros, un tamaño promedio de agregado de 0,1 a 30 µm (micras), y un área superficial específica de 50 a 500 m^2/g. Arcilla, talco y materiales poliméricos tienen un tamaño de partícula promedio de 0,01 a 10 µm (micras) y un área superficial específica de 3 a 30 m^2/g. Estos materiales particulados inertes pueden usarse en cantidades que oscilan de 0,3 a 80% o de 5 a 50% en base al peso del producto final. Son especialmente útiles para la polimerización de polímeros pegajosos como se describe en las Patentes de EE.UU. núms. 4.994.534 y 5.304.588.

Los agentes de transferencia de cadena, promotores, agentes secuestrantes y otros aditivos pueden, y a menudo se usan, en los procesos de polimerización descritos en la presente memoria. Los agentes de transferencia de cadena se usan a menudo para controlar el peso molecular polimérico. Ejemplos de estos compuestos son hidrógeno y alquilos metálicos de la fórmula general M^xR_y, donde M es un metal del Grupo 3-12, x es el estado de oxidación del metal, típicamente 1, 2, 3, 4, 5 o 6, cada R es independientemente un alquilo o arilo, e y es 0, 1, 2, 3, 4, 5 o 6. En algunas realizaciones, se usa un alquilo de zinc, tal como dietilzinc. Promotores típicos pueden incluir hidrocarburos halogenados tal como $CHCl_3$, $CFCl_3$, CH_3-CCl_3, CF_2Cl-CCl_3, y tricloroacetato de etilo. Dichos promotores se describen en, por ejemplo, la Patente de EE.UU. núm. 4.988.783. Otros compuestos organometálicos tales como agentes secuestrantes para venenos pueden usarse también para aumentar la actividad catalítica. Ejemplos de estos compuestos incluyen alquilos metálicos, tal como alquilos de aluminio, por ejemplo, triisobutilaluminio. Algunos compuestos pueden usarse para neutralizar estática en el reactor con lecho fluidizado, otros conocidos como conductores más que agentes antiestáticos, pueden forzar de forma constante la estática de positivo a negativo o de negativo a positivo. El uso de estos aditivos está bien dentro de la habilidad de los expertos en la técnica. Estos aditivos pueden añadirse a las curvas de circulación, más por encima y/o más por debajo separadamente o independientemente del catalizador o como parte del catalizador.

En realizaciones, los reactores descritos en la presente memoria son capaces de producir más de 227 kg (500 lbs) de polímero por hora a 136.000 kg/h (300.000 lbs/h) o más de polímero, preferiblemente más de 455 kg/h (1000 lbs/h), más preferiblemente más de 4540 kg/h (10.000 lbs/h), incluso más preferiblemente más de 11.300 kg/h (25.000 lbs/h), aún más preferiblemente más de 15.900 kg/h (35.000 lbs/h), aún incluso más preferiblemente más de 22.700 kg/h (50.000 lbs/h) y lo más preferiblemente más de 29.000 kg/h (65.000 lbs/h) a más de 68.100 kg/h (150.000 lbs/h).

De acuerdo con las realizaciones descritas, los sistemas catalíticos pueden secarse por pulverización usando un proceso que se ha modificado para tener una menor temperatura de entrada para el gas de secado inerte. Por ejemplo, el gas de secado inerte puede calentarse a una temperatura en un intervalo de 130°C a 150°C. Disminuyendo la temperatura de entrada del gas de secado inerte, se ha encontrado que la productividad de los sistemas catalíticos secos por pulverización puede ser significativamente.

Los polímeros producidos por las realizaciones del proceso de la invención pueden usarse en una amplia variedad de productos y aplicaciones de uso final. Los polímeros producidos por el proceso de la invención pueden incluir, aunque no están limitados a, polietileno de baja densidad lineal, polietilenos de baja densidad y polietilenos de alta densidad.

Los polímeros, que incluyen polímeros con base de etileno y propileno, tienen una densidad, por ejemplo, en el intervalo de 0,86 g/cm^3 a 0,97 g/cm^3. En otras realizaciones, los polímeros tienen una densidad en el intervalo de 0,88 g/cm^3 a 0,965 g/cm^3 o en el intervalo de 0,900 g/cm^3 a 0,96 g/cm^3.

Los polímeros producidos por el proceso de la invención pueden tener una distribución de peso molecular, un peso molecular promedio en peso a peso molecular promedio en número (Mw/Mn), por ejemplo, de más de 1,5 a 15. En otras realizaciones, los polímeros pueden tener un Mw/Mn de más de 2 a 10 o más de 2,2 a menos de 8.

Los polímeros de la presente invención pueden tener un índice de fusión (MI) o (I2) como se mide por la norma ASTM-D-1238-E (190ºC/2,16 kg), por ejemplo, en el intervalo de 0,01 dg/min a 1000 dg/min. En otras realizaciones, los polímeros pueden tener un índice de fusión de 0,01 dg/min a 100 dg/min o de 0,1 dg/min a 100 dg/min.

Los polímeros de la invención en una realización pueden tener una relación de índices de fusión (I21/I2) (I21 se mide por la norma ASTM-D-1238-F, [190ºC/21,6 kg]), por ejemplo, de 5 a 300. En otras realizaciones, los polímeros pueden tener una relación de índices de fusión de 10 a menos de 250, de 15 a 200, o de 20 a 180.

Los polímeros de la invención pueden mezclarse y/o coextrudirse con cualquier otro polímero. Ejemplos no limitantes de otros polímeros incluyen polietilenos de baja densidad lineales producidos por medio de catálisis convencional y/o de sitio único, elastómeros, plastómeros, polietileno de baja densidad a alta presión, polietilenos de alta densidad, polipropilenos y similares.

Los polímeros producidos por el proceso de la invención y las mezclas de los mismos son útiles en dichas operaciones de formación como extrusión y co-extrusión de película, tubería, lámina y fibra además de moldeo por soplado, moldeo por inyección y moldeo rotatorio. Las películas incluyen películas sopladas o moldeadas formadas por coextrusión o por laminación útiles como película retráctil, película transparente, película elástica, películas de sellado, películas orientadas, envases de tentempié, bolsas de alta resistencia, sacos de comestibles, envases de alimentos horneados

y congelados, envases médicos, revestimientos industriales, membranas, etc. en aplicaciones de contacto con alimentos o no contacto con alimentos. Las fibras pueden incluir, no están limitadas a, operaciones de fibras hiladas por fusión, hiladas en disolución y sopladas por fusión para usar en forma tejida o no tejida para hacer filtros, tejidos para pañal, ropa médica, geotextiles, etc. Los artículos extrudidos pueden incluir entubados médicos, recubrimientos de alambre y cable, geomembranas, y revestimientos de estanques. Los artículos moldeados incluyen construcciones sencillas y multi-capa en forma de botellas, tanques, artículos huecos grandes, recipientes de alimentos rígidos y juguetes, etc.

Ejemplos

Ejemplo 1

Un proceso de secado por pulverización a alta temperatura se usó para producir un primer sistema catalítico seco por pulverización (comparativo), denominado en la presente memoria como Catalizador A. Un ejemplo de un procedimiento típico usado es como sigue: una suspensión se preparó combinando 365 kg (1040 lbs) de tolueno, 472 kg (804 lbs) de metilalumoxano al 10% en peso en tolueno, suministrado por Albemarle, y 50 kg (110 lbs) de sílice pirógena Cabosil TS-610, suministrada por Cabot, y dejando a esta mezcla agitar durante 1 hora a 30ºC. 2,22 kg (4,89 lbs) de bis(2-(pentametilfenilamido)etil)amina zirconio dibencilo, suministrado por Koei Chemical Company, LTD., y 0,43 kg (0,95 lbs) de dicloruro de (tetrametilciclopentadieno)(n-propilciclopentadieno)zirconio, suministrado por Boulder Scientific Company, se añadieron a la suspensión de tolueno/MAO/sílice pirógena y se mezclaron durante 1 hora a 30ºC. Esta suspensión está ahora lista para el secado por pulverización. La suspensión se alimentó al secador por pulverización a una velocidad de alimentación de 82 kg (180 libras) por hora. La velocidad del atomizador de disco rotatorio se mantuvo a 21.600 rpm. El secador tenía una temperatura de gas nitrógeno de entrada de 172ºC con un caudal de gas de 354 kg (780 libras) por hora. La temperatura de salida de la cámara de secado fue 80ºC. El polvo producido por el proceso secado por pulverización se separó de la corriente de gas por un ciclón, y el polvo cayó a un recipiente agitado que contenía 224 kg (493 lbs) de aceite mineral blanco Hydrobrite 380 PO, suministrado por Sonnerborne, y 24 kg (52 lbs) de Isopar C, una mezcla de hidrocarburos alifáticos suministrada por ExxonMobil. El recipiente se mantuvo a 30°C. Después de que toda la suspensión de alimentación se hubo secado por pulverización, unos 15 kg (33 lbs) adicionales de aceite mineral y 12 kg (27 lbs) de Isopar C se añadieron para lavar las paredes superiores del recipiente. La suspensión de aceite mineral se agitó ~12 horas y se descargó en un cilindro de producto.

Un proceso de secado por pulverización a baja temperatura se usó para producir un segundo sistema catalítico seco por pulverización, denominado en la presente memoria como Catalizador B. La suspensión de tolueno se preparó usando los pesos de carga idénticos y condiciones de preparación como se usaron para el Catalizador A. La lechada resultante se secó entonces por pulverización en un secador a escala piloto. La lechada se alimentó al secador por pulverización a una velocidad de alimentación de 51 kg (112 libras) por hora. La velocidad del atomizador de disco rotatorio se mantuvo a 21.600 rpm. El secador tenía una temperatura de gas de nitrógeno de entrada de 140ºC con un caudal de gas de 345 kg (760 libras) por hora. La temperatura de salida de la cámara de secado fue 80ºC. Como con el Catalizador A, el polvo producido en el secador por pulverización se separó del gas de secado en un ciclón, con el polvo cayendo del ciclón en un recipiente agitado que contenía los mismos pesos de aceite mineral blanco Hydrobrite 380 PO e Isopar C. Las mismas cantidades de líquidos de lavado se usaron y la suspensión se mezcló durante ~12 horas antes de descargarse en un cilindro de producto.

Tanto el Catalizador A como el Catalizador B tienen composiciones nominales de 17,3% en peso de Al, 0,49% en peso de Zr, 3% en peso de Zr y un tamaño de partícula D50 de 19 µm (micras). La concentración del polvo de catalizador en la suspensión de aceite mineral es 23% en peso.

La Tabla 1 posterior proporciona una comparación de condiciones de ejemplo usadas en la producción del Catalizador A usando el proceso de secado por pulverización a alta temperatura y el Catalizador B usando el proceso de secado por pulverización a baja temperatura.

Tabla 1

Parámetro de proceso	Proceso de secado por pulverización a alta temperatura (comparativa)	Proceso de secado por pulverización a baja temperatura
Temperatura de gas de entrada, ºC	172	140
Temperatura de gas de salida, ºC	80	80
Caudal de gas, kg/h (lb/h)	354 (780)	345 (760)
Caudal de alimentación, kg/h (lb/h)	82 (180)	51 (112)

Como se ilustra por la Tabla 1, el proceso de secado a baja temperatura usó una temperatura de gas de entrada de 140ºC en comparación con una temperatura de gas de entrada de 172ºC para el proceso de secado por pulverización

de alta temperatura. Las diferencias en el caudal de alimentación es un resultado de la menor temperatura de secado para la temperatura de gas de entrada. Como está entrando menos calor en la cámara de secado, el caudal de alimentación se ha reducido para mantener la temperatura de gas de salida objetivo de 80ºC.

Ejemplo 2

Los sistemas catalíticos secos por pulverización descritos anteriormente se usaron en polimerizaciones de etileno que se realizan en un reactor de polimerización en fase gaseosa de lecho fluidizado en una escala piloto. El lecho fluidizado estaba constituido por gránulos de polímero. El reactor se operó para producir un producto de tubería de aproximadamente 7 I21 de índice de flujo y 0,949 g/cm^3 de densidad. Las corrientes de alimentación gaseosas de etileno e hidrógeno junto con comonómero líquido se introdujeron por debajo del lecho del reactor en la tubería de gas de reciclado. Se usó hexeno como comonómero. Los caudales individuales de etileno, hidrógeno y comonómero se controlaron para mantener objetivos de composición fijos. La concentración de etileno se controló para mantener una presión parcial de etileno constante. La concentración de hidrógeno se controló para mantener una relación en moles de hidrógeno a etileno constante. Las concentraciones de todos los gases se midieron en un cromatógrafo de gases en línea para asegurar la composición relativamente constante en la corriente de gas de reciclado.

El sistema catalítico seco por pulverización se inyectó directamente en el reactor como una lechada en aceite mineral purificado y la velocidad de la alimentación de catalizador en lechada se ajustó para mantener una velocidad de producción constante de polímero. Se añade catalizador adicional como un líquido en la suspensión de aceite mineral en el camino al reactor de polimerización, y se anclará en las partículas de catalizador y se activará mediante el MAO. Este catalizador adicional se denomina ajuste y se usa para ajustar el peso molecular del polímero que se está haciendo. El catalizador adicional es (tetrametilciclopentadieno)(n-propilciclopentadieno)zirconio dimetilo. El lecho de reacción de partículas poliméricas en crecimiento se mantuvo en un estado fluidizado por el flujo continuo de la alimentación de reposición y gas de reciclado a través de la zona de reacción. Una velocidad de gas superficial de 0,6-0,9 metros/s se usó para conseguir esto.

Un aditivo de continuidad se inyectó también directamente en el reactor como una lechada en aceite mineral purificado a una concentración de 40 ppmw en base a la velocidad de producción. Los siguientes aditivos de continuidad se usaron en este ejemplo como se indica en la tabla posterior: una mezcla de diestearato de aluminio y un compuesto tipo amina etoxilada (IRGASTAT AS-990, disponible de Huntsman (anteriormente Ciba Specialty Chemicals), denominado en este ejemplo como CA-1; un segundo aditivo de continuidad denominado en este ejemplo como CA-2; y un tercer aditivo de continuidad denominado en este ejemplo como CA-3.

El lecho fluidizado se mantuvo a una altura constante retirando una parte del lecho a una velocidad igual a la velocidad de formación de producto particulado. La velocidad de formación de producto (la velocidad de producción de polímero) estaba en el intervalo de 15-25 kg/hora. El producto se eliminó de forma semi-continua por medio de una serie de válvulas en una cámara de volumen fijo. Este producto se purgó para eliminar hidrocarburos arrastrados y se trató con un pequeño vapor de nitrógeno humidificado para desactivar cualquier cantidad traza de catalizador residual.

Sorprendentemente, los datos de polimerización mostrados en la tabla posterior muestran que la disminución de la temperatura del gas de entrada en el proceso de secado por pulverización dio por resultado aumentos de productividad de hasta 40% o incluso más en algunos ejemplos en la tabla posterior.

Tabla 2

Sistema catalítico		Aditivo de continuidad	Productividad g/g	% de aumento de productividad
Tipo	Temp. de secado por pulverización, ºC			
A	172	CA-1	7416	--
B	140	CA-1	11615	57%
A	172	CA-2	9006	--
B	140	CA-2	12867	43%
A	172	CA-3	10117	--
B	140	CA-3	12037	19%
B	140	CA-3	12057	19%

Aunque las composiciones, métodos y procesos se describen en la presente memoria en términos de "que comprenden", "que contienen", "que tienen" o "que incluyen" varios componentes o etapas, las composiciones y

métodos pueden además "consistir esencialmente en" o "consisten en" los diversos componentes y etapas. Las frases, a menos que se especifique otra cosa, "consiste esencialmente en" y "que consisten esencialmente en" no excluyen la presencia de otras etapas, elementos o materiales, estén o no, específicamente mencionados en esta memoria, siempre y cuando dichas etapas, elementos o materiales no afecten las características básicas y nuevas de la invención, adicionalmente, no excluyen impurezas o variaciones asociadas normalmente con los elementos y materiales usados. En la descripción precedente y las reivindicaciones añadidas, las formas singulares "un", "una" y "el/la" incluyen referentes plurales a menos que se especifique otra cosa.

Por motivos de brevedad, solo ciertos intervalos se describen explícitamente en la presente memoria. Sin embargo, pueden combinarse intervalos de cualquier límite inferior con cualquier límite superior para enumerar un intervalo no enumerado explícitamente; además de, intervalos de cualquier límite inferior pueden combinarse con cualquier otro límite inferior para enumerar un intervalo no enumerado explícitamente; de la misma forma, los intervalos de cualquier límite superior pueden combinarse con cualquier otro límite superior para enumerar un intervalo no enumerado explícitamente.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un sistema catalítico, que comprende:

proporcionar una composición catalítica que comprende un disolvente y un componente catalítico de sitio único que comprende al menos un catalizador seleccionado del grupo que consiste en un catalizador de metaloceno, un catalizador que contiene Grupo 15, y cualquier combinación de los mismos, en donde el disolvente se selecciona del grupo que consiste en tolueno y benceno; calentar un gas inerte a una temperatura en un intervalo de 100ºC a 150ºC a una temperatura que es de 20% a 35% mayor que un punto de ebullición del disolvente seleccionado del grupo que consiste en tolueno y benceno, en base a la escala centígrada; y secar por pulverización la composición catalítica en presencia del gas inerte para formar un sistema catalítico seco por pulverización que comprende el componente catalítico de sitio único, en donde el sistema catalítico seco por pulverización tiene un aumento en la productividad de al menos 10% en una reacción de polimerización, en comparación con otro sistema catalítico seco por pulverización preparado de la misma composición catalítica en un proceso que comprende calentar el gas inerte a una temperatura de al menos 160ºC y en donde el disolvente permanece líquido cuando la composición catalítica se prepara y se elimina bajo las condiciones empleadas durante el secado por pulverización.

2. El método según la reivindicación 1, en donde el componente catalítico de sitio único comprende un catalizador de metaloceno seleccionado del grupo que consiste en un bis(n-propil-ciclopentadienil)-MX_2, un (pentametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)MX_2, un bis(indenil)-MX_2, un (tetrametilciclopentadienil) (n-propilciclopentadienil)MX_2, y cualquier combinación de los mismos en donde M es zirconio, hafnio o titanio y X es metilo, cloro, bromo o flúor.

3. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el catalizador de sitio único comprende un catalizador que contiene Grupo 15 seleccionado del grupo que consiste en $[2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NCH_2CH_2]_2NH\ MBz_2$ y $[2,3,4,5,6\text{-}Me_5C_6)NCH_2CH_2]_2NH\ MBz_2$, en donde M es un metal del Grupo 4, cada Bz es independientemente un grupo bencilo y Me es metilo.

4. El método según cualquier reivindicación precedente, en donde la composición catalítica comprende además un activador.

5. El método según la reivindicación 4, en donde el activador comprende un aluminoxano.

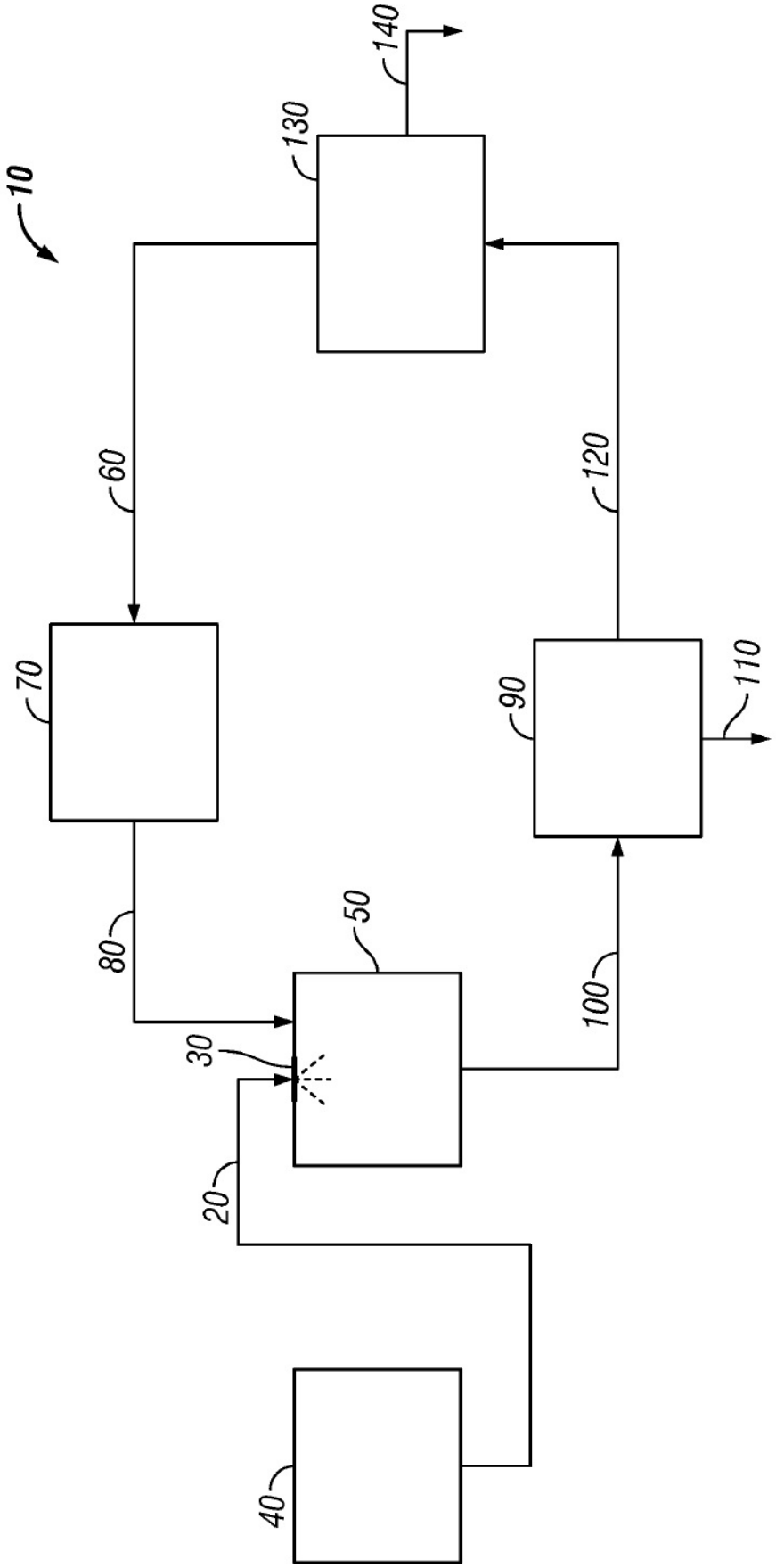
6. El método según cualquier reivindicación precedente, en donde la composición catalítica comprende además un material de carga.

7. El método según la reivindicación 6, en donde el material de carga comprende sílice pirógena.

8. Un proceso de polimerización que comprende combinar una olefina con la composición catalítica seca por pulverización preparada según cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

9. El proceso de polimerización según la reivindicación 8, en donde la olefina comprende etileno o propileno.

10. El proceso de polimerización según la reivindicación 8 o reivindicación 9, en donde el proceso de polimerización se da en un reactor en fase gaseosa.



FIGURA