

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 786 323**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.02.2015 PCT/US2015/015143**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2015 WO15123179**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2015 E 15705884 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020 EP 3105266**

54 Título: **Producción de productos de poliolefina**

30 Prioridad:

11.02.2014 US 201461938466 P

11.02.2014 US 201461938472 P

18.04.2014 US 201461981291 P

28.04.2014 US 201461985151 P

01.08.2014 US 201462032383 P

05.12.2014 US 201462087911 P

05.12.2014 US 201462087914 P

05.12.2014 US 201462087905 P

05.12.2014 US 201462088196 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.10.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

RIX, FRANCIS C.;
LUE, CHING-TAI;
BOLLER, TIMOTHY M.;
GIESBRECHT, GARTH R. y
HARLAN, C. JEFF

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 786 323 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

Producción de productos de poliolefina

Solicitudes relacionadas

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de las solicitudes de patentes provisionales de EE. UU. que tienen los siguientes números de serie: nº de serie 61/938.466, de Ching-Tai Lue et al., presentada el 11 de febrero de 2014 (2014U002.PRV); nº de serie 61/938.472, de Ching-Tai Lue et al., presentada el 11 de febrero de 2014 (2014U003.PRV); nº de serie 61/981.291, de Francis C. Rix et al., presentada el 18 de abril de 2014 (2014U010.PRV); nº de serie 61/985.151, de Francis C. Rix et al., presentada el 28 de abril de 2014 (2014U012.PRV); nº de serie 62/032.383, de Sun-Chueh Kao et al., presentada el 1 de agosto de 2014 (2014U018.PRV); nº de serie 62/087.905, de Francis C. Rix et al., presentada el 5 de diciembre de 2014 (2014U035.PRV); nº de serie 62/088.196, de Daniel P. Zilker, Jr. et al., presentada el 5 de diciembre de 2014 (2014U036.PRV), nº de serie 62/087.911, de Ching-Tai Lue et al., presentada el 5 de diciembre de 2014 (2014U037.PRV), y nº de serie 62/087.914, de Francis C. Rix et al., presentada el 5 de diciembre de 2014 (2014U038.PRV).

Antecedentes

15 Jung Dae Kim et al.: "Síntesis de polietileno a medida mediante el control de las condiciones de polimerización utilizando catalizadores de metalloceno combinados selectivamente en un sistema soportado", Journal of Polymer Science, Parte A: Polymer Chemistry, vol. 37, nº 3, 1 de febrero de 1999 (01-02-1999), páginas 331-339, XP055189370, ISSN: 0887-624X, DOI: 10.1002/(SICI)1099-0518(19990201)37:3<331:AID-POLA103.0.CO;2-V se refiere a la adaptación de la distribución de peso molecular (MWD) en la polimerización de etileno combinando selectivamente diferentes tipos de catalizadores de metalloceno en un único soporte.

20 Los copolímeros de etileno/alfa-olefina (polietileno) se producen típicamente en un reactor de baja presión, utilizando, por ejemplo, procesos de polimerización en disolución, suspensión o en fase gaseosa. La polimerización tiene lugar en presencia de sistemas catalizadores tales como los que emplean, por ejemplo, un catalizador Ziegler-Natta, un catalizador basado en cromo, un catalizador de metalloceno, o combinaciones de los mismos.

25 Se han usado varias composiciones catalizadoras que contienen un único sitio, por ejemplo, catalizadores de metalloceno, para preparar copolímeros de polietileno, que han producido copolímeros relativamente homogéneos a buenas velocidades de polimerización. A diferencia de las composiciones catalizadoras tradicionales de Ziegler-Natta, las composiciones catalizadoras de sitio único, como los catalizadores de metalloceno, son compuestos catalizadores en los que cada molécula catalítica contiene uno o solo unos pocos sitios de polimerización. Los catalizadores de sitio único a menudo producen copolímeros de polietileno que tienen una distribución estrecha de peso molecular. Aunque existen catalizadores de sitio único que pueden producir distribuciones de peso molecular más amplias, estos catalizadores a menudo muestran un estrechamiento de la distribución de peso molecular a medida que aumenta la temperatura de reacción, por ejemplo, para aumentar las velocidades de producción. Además, un catalizador de sitio único a menudo incorporará el comonómero entre las moléculas del copolímero de polietileno a una velocidad relativamente uniforme. La distribución de peso molecular y la cantidad de incorporación de comonómero se pueden usar para determinar una distribución de la composición.

30 La distribución de la composición de un copolímero de etileno/alfa-olefina se refiere a la distribución del comonómero, que forma ramificaciones de cadena corta, entre las moléculas que comprenden el polímero de polietileno. Cuando la cantidad de ramificaciones de cadena corta varía entre las moléculas de polietileno, se dice que la resina tiene una distribución de composición "amplia". Cuando la cantidad de comonómero por 1000 carbonos es similar entre las moléculas de polietileno de diferentes longitudes de cadena, se dice que la distribución de la composición es "estrecha".

35 Se sabe que la distribución de la composición influye en las propiedades de los copolímeros, por ejemplo, rigidez, dureza, contenido extraíble, resistencia al agrietamiento por estrés ambiental y sellado térmico, entre otras propiedades. La distribución de la composición de una poliolefina puede medirse fácilmente mediante métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, fraccionamiento por elución mediante aumento de la temperatura (TREF) o fraccionamiento por análisis de la temperatura de cristalización (CRYSTAF).

40 En general, se sabe en la técnica que la distribución de la composición de una poliolefina depende en gran medida del tipo de catalizador utilizado, y es típicamente invariable para un sistema catalizador concreto. Los catalizadores Ziegler-Natta y los catalizadores basados en cromo producen resinas con distribuciones de composición amplias (BCD), mientras que los catalizadores de metalloceno normalmente producen resinas con distribuciones de composición estrechas (NCD).

45 Las resinas que tienen una distribución de composición ortogonal amplia (BOCD) en la que el comonómero se incorpora predominantemente en las cadenas de alto peso molecular pueden conducir a propiedades físicas mejoradas, por ejemplo, propiedades de dureza y resistencia al agrietamiento por estrés ambiental (ESCR). Debido a las propiedades físicas mejoradas de las resinas con distribuciones de composición ortogonal necesarias para los

productos comercialmente deseables, existe la necesidad de técnicas controladas para formar copolímeros de polietileno que tengan una distribución de composición ortogonal amplia.

Sumario

5 En el primer aspecto de la invención, se proporciona un método para seleccionar catalizadores para producir una poliolefina específica de un producto mediante el uso de un diagrama de índice de polidispersidad de mezcla (bPDI), que comprende:

10 generar una pluralidad de polímeros para al menos dos catalizadores, en donde cada polímero se genera en una proporción diferente de hidrógeno respecto de etileno en presencia de cada uno de los al menos dos catalizadores, en donde uno de los al menos dos catalizadores genera un polímero de mayor peso molecular y otro de los al menos dos catalizadores genera un polímero de menor peso molecular;

calcular una fracción en peso del polímero de menor peso molecular (F_{lmw}) y una fracción en peso del polímero de mayor peso molecular (F_{hmw}) a partir de la cantidad de polímero generado mediante el primer catalizador a cada proporción de hidrógeno respecto de etileno y la cantidad de polímero generado mediante el segundo catalizador a cada proporción de hidrógeno respecto de etileno;

15 medir el peso molecular medio en peso y el PDI para cada polímero;

determinar la relación entre el peso molecular medio en peso de los polímeros generados mediante cada uno de los al menos dos catalizadores y la proporción de hidrógeno respecto de etileno, en donde se determina la relación entre el peso molecular medio en peso y la proporción de hidrógeno respecto de etileno para un catalizador a partir de un ajuste lineal de la fórmula:

20 $1/M_w = \text{Intersección} + \text{Pendiente} * (H_2/C_2)$;

calcular un peso molecular medio en peso para el polímero de mayor peso molecular (h_{mw}) y un peso molecular medio en peso para el polímero de menor peso molecular (l_{mw}) a partir de la relación del peso molecular medio en peso y la proporción de hidrógeno respecto de etileno; y

25 generar una familia de curvas de bPDI para los polímeros que se producirían mediante el uso de una pluralidad de proporciones de una mezcla de los al menos dos catalizadores para cada una de una pluralidad de proporciones de hidrógeno respecto de etileno, que comprende generar una curva de bPDI mediante el uso de la relación

$$bPDI = [F_{lmw} + F_{hmw} * (h_{mw}/l_{mw})] * [F_{lmw} * IPDI + F_{hmw} * hPDI * (l_{mw}/h_{mw})],$$

donde:

IPDI es la polidispersidad del componente de polímero de menor peso molecular;

30 hPDI es la polidispersidad del componente de polímero de mayor peso molecular; y

IPDI y hPDI se miden para cada polímero;

seleccionar una proporción para una mezcla de al menos dos catalizadores que genera un polímero que tiene un bPDI que coincide con un proceso de fabricación de polímero; y

35 confirmar la proporción de los al menos dos catalizadores generando un polímero a cada una de la pluralidad de proporciones de hidrógeno respecto de etileno.

También se proporciona un método para seleccionar catalizadores para producir una poliolefina específica de un producto mediante el uso de un diagrama de índice de polidispersidad de mezcla (bPDI). El método incluye generar una cantidad de polímeros para al menos dos catalizadores, en donde cada polímero se genera en una proporción diferente de hidrógeno respecto de etileno. Uno de los catalizadores genera un polímero de mayor peso molecular (h_{mw}) y otro de los al menos dos catalizadores genera un polímero de menor peso molecular (l_{mw}). Se mide el peso molecular medio en peso y el PDI para cada polímero. Se genera la relación entre el peso molecular de los polímeros generados mediante cada uno de los al menos dos catalizadores y la proporción de hidrógeno respecto de etileno. Se genera una familia de curvas de bPDI para los polímeros que se producirían mediante el uso de varias proporciones de una mezcla de los al menos dos catalizadores para cada una de varias proporciones de hidrógeno respecto de etileno. Se selecciona una proporción para una mezcla de catalizadores que genera un polímero que tiene un bPDI que coincide con un proceso de fabricación de polímeros. La proporción de los catalizadores se confirma generando un polímero a cada una de las proporciones de hidrógeno respecto de etileno.

40 También se proporciona un método para producir una poliolefina específica de un producto. El método incluye seleccionar una mezcla de catalizadores basada, al menos en parte, en un diagrama de índice de polidispersidad (PDI). El diagrama de polidispersidad se genera generando varios polímeros para al menos dos catalizadores, en el que cada polímero se genera en una proporción diferente de hidrógeno respecto de etileno. Al menos uno de los

5 catalizadores genera un polímero de mayor peso molecular, y otro de los catalizadores genera un polímero de menor peso molecular. Se mide el peso molecular para cada polímero. Se determina la relación entre el peso molecular de los polímeros generados mediante cada uno de los al menos dos catalizadores y la proporción de hidrógeno respecto de etileno. Se genera una familia de curvas de bPDI para los polímeros que se producirían utilizando varias proporciones de una mezcla de los catalizadores para cada una de varias proporciones de hidrógeno respecto de etileno. Se selecciona una proporción para la mezcla de catalizadores de los al menos dos catalizadores que genera un polímero que tiene un bPDI que coincide con un proceso de fabricación de polímero. La poliolefina específica de un producto se genera mediante el uso de la mezcla de catalizadores.

10 También se proporciona un catalizador de polimerización para formar un copolímero de polietileno. El catalizador de polimerización incluye un soporte de catalizador y una mezcla de al menos dos catalizadores. Los catalizadores se seleccionan generando varios polímeros para los catalizadores, en donde cada polímero se genera a una proporción diferente de hidrógeno respecto de etileno. Uno de los catalizadores genera un polímero con un mayor peso molecular medio en peso (h_{mw}), y otro de los catalizadores genera un polímero con un menor peso molecular medio en peso (l_{mw}). La proporción de h_{mw} respecto de l_{mw} es mayor de aproximadamente 5,0 a un peso molecular medio en peso de entre aproximadamente 30.000 y aproximadamente 150.000. El peso molecular se mide para cada polímero y se determina la relación entre el peso molecular de los polímeros generados mediante cada uno de los al menos dos catalizadores y la proporción de hidrógeno respecto de etileno. Se genera una familia de curvas de bPDI para los polímeros que se producirían utilizando varias proporciones de una mezcla de los catalizadores para cada una de varias proporciones de hidrógeno respecto de etileno. Se selecciona una proporción para la mezcla de catalizadores de los catalizadores que genera un polímero que tiene un bPDI que coincide con un proceso de fabricación de polímeros.

15 También se proporciona un catalizador de polimerización para formar un copolímero de polietileno. El catalizador de polimerización incluye un soporte de catalizador y un primer catalizador que está impregnado en el soporte de catalizador, en el que el primer catalizador genera polímeros que tienen una pendiente para un gráfico de H₂/C₂ frente a 1/M_w de entre aproximadamente 1,0x10⁻⁶ y aproximadamente 1,5x10⁻⁶, y en donde a una proporción C₆/C₂ de entre aproximadamente 0,008 y aproximadamente 0,012. El primer catalizador genera un polímero que tiene un MI de aproximadamente 1,0 dg/10 min, una densidad de aproximadamente 0,92 g/cc, y una proporción de índices de fusión (MIR) inferior a aproximadamente 25. Un segundo catalizador se impregna en el soporte de catalizador con el primer catalizador, en el que el segundo catalizador genera polímeros que tienen una pendiente para un gráfico de H₂/C₂ frente a 1/M_w de entre aproximadamente 3,0x10⁻⁶ y aproximadamente 4 x10⁻⁶, y en donde a una proporción C₆/C₂ de entre aproximadamente 0,03 y aproximadamente 0,04, el segundo catalizador genera un polímero que tiene un MI de aproximadamente 1,0 dg/10 min, una densidad de aproximadamente 0,92 g/cc, y una proporción de índices de fusión (MIR) menor de aproximadamente 25.

Breve descripción de los dibujos

35 La Fig. 1 es un esquema de un sistema reactor en fase gaseosa, que muestra la adición de al menos dos catalizadores, al menos uno de los cuales se añade como catalizador de ajuste.

La Fig. 2 es un gráfico de varios polímeros que se prepararon para ensayar las capacidades relativas de varios catalizadores de metaloceno para preparar una resina que tiene aproximadamente un índice de fusión (MI) de 1 y una densidad (D) de aproximadamente 0,92.

40 La Fig. 3 es un gráfico de la serie de polímeros de la Fig. 2, que muestra la proporción de índices de fusión (MIR) de la serie de polímeros producidos mediante diferentes catalizadores de metaloceno (MCN).

La Fig. 4 es un diagrama de flujo de un método para producir un catalizador de polimerización co-soportado.

Las Figs. 5A, 5B y 5C son gráficas logarítmicas de la inversa del peso molecular respecto de la proporción H₂/C₂ para cada una de las combinaciones hipotéticas.

45 Las Figs. 6A, 6B y 6C son gráficos de la respuesta de hidrógeno para cada uno de los catalizadores.

Las Figs. 7A, 7B y 7C son diagramas de bPDI generados para polímeros producidos por la mezcla de catalizadores.

La Fig. 8 es un diagrama de flujo de un método para usar un diagrama de bPDI para ayudar a formar un polímero.

La Fig. 9 es un diagrama de flujo de un método 900 para seleccionar una mezcla de catalizadores, por ejemplo, en el bloque 802 de la Fig. 8.

50 Descripción detallada

Se ha descubierto que cuando un soporte se impregna con múltiples catalizadores, se pueden lograr nuevos materiales poliméricos con un equilibrio mejorado de rigidez, dureza y procesabilidad, p.ej., controlando las cantidades y los tipos de catalizadores presentes en el soporte. Como se describe en las realizaciones de la presente memoria, se puede usar una selección apropiada de los catalizadores y las proporciones para ajustar la distribución de peso

molecular (MWD), la distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBD) y la distribución de ramificaciones de cadena larga (LCBD) del polímero, por ejemplo, para proporcionar un polímero con una distribución de composición ortogonal amplia (BOCD). Las MWD, SCBD y LCBD se controlarían combinando catalizadores con el peso molecular medio en peso (Mw) apropiado, la incorporación de comonómeros y la formación de ramificaciones de cadena larga (LCB) en las condiciones de la polimerización.

El empleo de múltiples precatalizadores que se co-soportan en un único soporte mezclado con un activador, como un metilaluminoxano de sílice (SMAO), puede proporcionar una ventaja en los costes al generar el producto en un reactor en lugar de múltiples reactores. Además, el uso de un único soporte también asegura una mezcla íntima de los polímeros y ofrece una operatividad mejorada respecto de la preparación de una mezcla de polímeros de diferentes Mw y densidades independientemente a partir de múltiples catalizadores en un único reactor. Como se usa en la presente memoria, un precatalizador es un compuesto catalizador antes de la exposición al activador.

Como ejemplo, para las aplicaciones de película de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), sería deseable preparar un copolímero de etileno-hexeno con un peso molecular de entre aproximadamente 90 kg/mol y 110 kg/mol, o aproximadamente 100 kg/mol y una densidad media de entre aproximadamente 0,9 y 0,925, o aproximadamente 0,918. La MWD típica para las resinas de metaloceno lineales es 2,5 - 3,5. Los estudios de mezclas indican que sería deseable ampliar esta distribución empleando dos catalizadores que proporcionen cada uno pesos moleculares medios diferentes. La proporción de Mw para el componente de bajo peso molecular y el componente de alto peso molecular estaría entre 1:1 y 1:10, o aproximadamente 1:2 y 1:5.

La densidad de un copolímero de polietileno proporciona una indicación de la incorporación de comonómero en un polímero, y las densidades más bajas indican una mayor incorporación. La diferencia en las densidades del componente de bajo peso molecular (LMW) y el componente de alto peso molecular (HMW) sería preferiblemente mayor que aproximadamente 0,02, o mayor que aproximadamente 0,04, y el componente HMW tendría una densidad menor que el componente LMW. Para dos resinas con Mw de 25 Kg/mol y 125 Kg/mol, la diferencia en la densidad requiere aproximadamente una diferencia de 1,5:1 o preferiblemente aproximadamente 2:1, o más preferiblemente aproximadamente 3:1 o más preferiblemente 4:1 o incluso mayor de 4:1 en la capacidad de incorporación de comonómero. También es deseable minimizar el nivel de ramificación de cadena larga (LCB) en el polímero, ya que proporciona una fuerte orientación en la fabricación de películas que desequilibra la fuerza de ruptura MD/TD y reduce la dureza.

Estos factores pueden ajustarse controlando la MWD y SCBD, que, a su vez, pueden ajustarse cambiando la cantidad relativa de los dos precatalizadores en el soporte. Esto puede ajustarse durante la formación de los precatalizadores, por ejemplo, soportando dos catalizadores en un único soporte. En algunas realizaciones, las cantidades relativas de los precatalizadores se pueden ajustar añadiendo uno de los componentes a una mezcla de catalizadores en ruta al reactor en un proceso denominado "ajuste". La retroalimentación de los datos de propiedades del polímero se puede usar para controlar la cantidad de adición de catalizador. Se sabe que los metalocenos (MCN) se ajustan bien con otros catalizadores.

Además, se puede preparar una variedad de resinas con diferentes MWD, SCBD y LCBD a partir de un número limitado de catalizadores. Para realizar esta función, los precatalizadores se deberían ajustar bien en los soportes del activador. Dos parámetros que benefician esto son la solubilidad en disolventes de alcanos y el soporte rápido en la suspensión de catalizador en ruta hacia el reactor. Esto favorece el uso de MCNs para lograr MWD, SCBD y LCBD controladas. Las técnicas para seleccionar los catalizadores que pueden usarse para generar las composiciones de pesos moleculares deseados, incluidos los sistemas de polímeros BOCD, se describen en la presente memoria.

Se pueden usar diversos sistemas catalizadores y componentes para generar los polímeros y las composiciones de pesos moleculares descritas. Esto se discute en las siguientes secciones. La primera sección discute los compuestos catalizadores que pueden usarse en las realizaciones. La segunda sección discute la generación de suspensiones de catalizadores que pueden usarse para implementar las técnicas descritas. La tercera sección discute los soportes de catalizador que pueden usarse. La cuarta sección discute los activadores de catalizador que pueden usarse. La quinta sección discute las disoluciones de componentes catalizadores que pueden usarse para añadir catalizadores adicionales en los sistemas de ajuste. Las polimerizaciones en fase gaseosa pueden usar agentes de control estático o de continuidad, que se analizan en la sexta sección. Un reactor de polimerización en fase gaseosa con un sistema de alimentación de ajuste se discute en la séptima sección. El uso de la composición catalizadora para controlar las propiedades del producto se discute en una octava sección, y un proceso de polimerización ejemplar se discute en una novena sección. Se incorporan ejemplos de la implementación de los procedimientos discutidos en una décima sección.

Compuestos catalizadores

Compuestos catalizadores de metaloceno

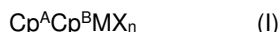
Los compuestos catalizadores de metaloceno pueden incluir compuestos "semi-sándwich" y/o "sándwich completo" que tienen uno o más ligandos Cp (ciclopentadienilo) y ligandos isolobales a ciclopentadienilo) unidos a al menos un átomo de metal del Grupo 3 al Grupo 12, y uno o más grupo(s) saliente(s) unido(s) al al menos un átomo de metal.

Como se usa en la presente memoria, toda referencia a la Tabla Periódica de los Elementos y sus grupos es a la NUEVA NOTACIÓN publicada en el DICCIONARIO QUÍMICO CONDENSADO DE HAWLEY, decimotercera edición, John Wiley & Sons, Inc., (1997) (reproducido allí con permiso de la IUPAC), a menos que se haga referencia al formulario de la IUPAC anterior anotado con números romanos (que también aparecen en el mismo), o a menos que se indique lo contrario.

Los ligandos Cp son uno o más anillos o sistema(s) de anillo(s), al menos una porción de los cuales incluye sistemas con uniones π , tales como los ligandos de cicloalcadienilo y los análogos heterocíclicos. El/los anillo(s) o sistema(s) de anillo(s) incluyen típicamente átomos seleccionados del grupo que consiste en átomos de los Grupos 13 a 16 y, en una realización ejemplar particular, los átomos que forman los ligandos Cp se seleccionan del grupo que consiste en carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, fósforo, germanio, boro, aluminio y sus combinaciones, donde el carbono constituye al menos el 50% de los miembros del anillo. En una realización ejemplar más particular, los ligandos Cp se seleccionan del grupo que consiste en ligandos de ciclopentadienilo sustituidos y sin sustituir y ligandos isolobales a ciclopentadienilo, cuyos ejemplos no limitantes incluyen ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo y otras estructuras. Otros ejemplos no limitantes de tales ligandos incluyen ciclopentadienilo, ciclopentafenantrenilo, indenilo, bencindenilo, fluorenilo, octahidrofluorenilo, ciclooctatetraenilo, ciclopentaciclododeceno, fenantrindenilo, 3,4-benzofluorenilo, 9-fenilfluorenilo, 8-H-ciclopent[a]acenaftilenilo, 7-H-dibenzofluorenilo, indeno[1,2-9]antreno, tiofenindenilo, tiofenofluorenilo, las versiones hidrogenadas de los mismos (p.ej., 4,5,6,7-tetrahidroindenilo, o "H₄ Ind"), las versiones sustituidas de los mismos (como se analiza y describe con más detalle a continuación) y las versiones heterocíclicas de los mismos.

El átomo metálico "M" del compuesto catalizador de metaloceno se puede seleccionar del grupo que consiste en los átomos de los Grupos 3 a 12 y los átomos del Grupo de lantánidos en una realización ejemplar; y se selecciona del grupo que consiste en los átomos de los Grupos 3 a 10 en una realización ejemplar más particular, y se selecciona del grupo que consiste en Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir y Ni en una realización ejemplar aún más particular; y se selecciona del grupo que consiste en los átomos de los Grupos 4, 5 y 6 en una realización ejemplar aún más particular, y los átomos de Ti, Zr, Hf en una realización ejemplar aún más particular, y Hf en una realización ejemplar aún más particular. El estado de oxidación del átomo metálico "M" puede variar de 0 a +7 en una realización ejemplar; y en una realización ejemplar más particular, puede ser +1, +2, +3, +4 o +5; y aún en una realización ejemplar más particular puede ser +2, +3 o +4. Los grupos unidos al átomo metálico "M" son tales que los compuestos descritos a continuación en las fórmulas y las estructuras son eléctricamente neutros, a menos que se indique lo contrario. El ligando Cp forma al menos un enlace químico con el átomo metálico M para formar el "compuesto catalizador de metaloceno". Los ligandos Cp son distintos de los grupos salientes unidos al compuesto catalizador, ya que no son altamente susceptibles a las reacciones de sustitución/abstracción.

El o los compuestos catalizadores de metaloceno se pueden representar mediante la fórmula (I):



en la que M es como se describió anteriormente; 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, y 1 o 2 en una realización ejemplar particular.

Los ligandos representados por Cp^A y Cp^B en la fórmula (I) pueden ser ligandos de ciclopentadienilo iguales o diferentes o ligandos isolobales a ciclopentadienilo, cualquiera de los cuales puede contener heteroátomos y uno o ambos pueden estar sustituidos con un grupo R. En al menos una realización específica, Cp^A y Cp^B se seleccionan independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo y los derivados sustituidos de cada uno.

Independientemente, cada Cp^A y Cp^B de la fórmula (I) puede estar sin sustituir o sustituido con uno cualquiera o una combinación de grupos sustituyentes R. Los ejemplos no limitantes de grupos sustituyentes R como se usan en la estructura (I), así como los sustituyentes del anillo en las estructuras Va-d, discutidos y descritos a continuación, incluyen los grupos seleccionados del grupo que consiste en radicales hidrógeno, alquilos, alquenilos, alquinilos, cicloalquilos, arilos, acilos, aroilos, alcoxis, ariloxis, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxycarbonilos, ariloxycarbonilos, carbamoílos, alquil- y dialquil-carbamoílos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos y las combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitantes más particulares de sustituyentes alquilo R asociados con las fórmulas (I) a (Va-d) incluyen los grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo, fenilo, metilfenilo y terc-butilfenilo y similares, lo que incluye todos sus isómeros, por ejemplo, terc-butilo, isopropilo y similares.

Como se usa en la presente memoria, y en las reivindicaciones, los sustituyentes de hidrocarbilo, o grupos, están formados por entre 1 y 100 o más átomos de carbono, y el resto es hidrógeno. Los ejemplos no limitantes de los sustituyentes hidrocarbilo incluyen los radicales alquilo lineales o ramificados o cíclicos; radicales alquenilo; radicales alquino; radicales cicloalquilo; radicales arilo; radicales alqueno, o una combinación de los mismos. Los ejemplos no limitantes incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo; sustituyentes olefínicamente insaturados que incluyen ligandos terminados en vinilo (por ejemplo but-3-enilo, prop-2-enilo, hex-5-enilo y similares), grupos bencilo o fenilo y similares, incluidos todos sus isómeros, por ejemplo butilo terciario, isopropilo y similares.

Como se usa en la presente memoria, y en las reivindicaciones, los sustituyentes o grupos hidrocarbilo sustituidos están formados por entre 1 y 100 o más átomos de carbono, y el resto son átomos de hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo, boro, silicio, germanio o estaño u otros sistemas de átomos tolerantes a los sistemas de polimerización de olefinas. Los sustituyentes hidrocarbilo sustituidos son radicales basados en carbono.

5 Los ejemplos no limitantes de los sustituyentes hidrocarbilo sustituidos son el radical trifluorometilo, los radicales trimetilsilanometilo (Me_3SiCH_2 -).

Como se usa en la presente memoria, y en las reivindicaciones, los sustituyentes o grupos con heteroátomos son los radicales basados en flúor, cloro, bromo, yodo, oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo, boro, silicio, germanio o estaño. Pueden ser el heteroátomo por sí mismo. Además, los sustituyentes con heteroátomos incluyen los radicales organometaloides. Los ejemplos no limitantes de sustituyentes con heteroátomos incluyen los radicales cloro, radicales fluoro, radicales metoxi, radicales difenilamino, tioalquilos, tioalquenilos, radicales trimetilsililo, radicales dimetil aluminio, radicales alcoxidihidrocarbilsililo, tris(perfluorofenil)boro y similares.

10

Otros radicales posibles incluyen alquilos y arilos sustituidos tales como, por ejemplo, fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, yodopropilo, bromohexilo, clorobencilo, radicales organometaloides sustituidos con hidrocarbilo que incluyen trimetilsililo, trimetilgermilo, metildietilsililo, y similares, y los 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, así como radicales del Grupo 16 que incluyen metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, sulfuro de metilo y sulfuro de etilo. Otros grupos sustituyentes R incluyen, pero sin limitación, olefinas tales como los sustituyentes olefínicamente insaturados que incluyen ligandos terminados en vinilo tales como, por ejemplo, 3-butenilo, 2-propenilo, 5-hexenilo y similares. En una realización ejemplar, al menos dos grupos R (dos grupos R adyacentes en una realización ejemplar particular) se unen para formar una estructura de anillo que tiene de 3 a 30 átomos seleccionados del grupo que consiste en carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo, silicio, germanio, aluminio, boro y combinaciones de los mismos. Además, un grupo sustituyente R tal como 1-butanilo puede formar una asociación de enlace con el elemento M.

15

20

25

Cada X en la fórmula (I) anterior y para la fórmula/estructuras (II) a (Va-d) a continuación se selecciona independientemente del grupo que consiste en: cualquier grupo saliente, en una realización ejemplar; iones halógenos, 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_8 , fluoroalquilos C_1 a C_{12} , fluoroarilos C_6 a C_{12} e hidrocarburos C_1 a C_{12} que contienen heteroátomos y los derivados sustituidos de los mismos, en una realización ejemplar más particular; 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 y fluoroalquilarilos C_7 a C_{18} en una realización ejemplar aún más particular; hidruro, cloruro, fluoruro, metilo, fenilo, fenoxi, benzoxi, tosilo, fluorometilos y fluorofenilos, en una realización ejemplar más particular; 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, en una realización ejemplar aún más particular; 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 halogenado y alquilarilos C_7 a C_{18} halogenados, en una realización ejemplar aún más particular; fluoruro, metilo, etilo, propilo, fenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, fluorometilos (mono-, di- y trifluorometilos) y fluorofenilos (mono-, di-, tri-, tetra- y pentafluorofenilos), en una realización ejemplar aún más particular; y fluoruro, en una realización ejemplar aún más particular.

30

35

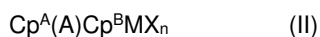
40

Otros ejemplos no limitantes de grupos X incluyen aminas, fosfinas, éteres, carboxilatos, dienos, radicales hidrocarburo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, radicales hidrocarburo fluorados (p.ej., $-\text{C}_6\text{F}_5$ (pentafluorofenilo)), alquilcarboxilatos fluorados (p.ej., $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^-$), hidruros, iones halógenos y combinaciones de los mismos. Otros ejemplos de ligandos X incluyen grupos alquilo tales como ciclobutilo, ciclohexilo, metilo, heptilo, tolilo, trifluorometilo, tetrametileno, pentametileno, metilideno, metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, bis(N-metilanilida), dimetilamida, radicales dimetilfosfuro y similares. En una realización ejemplar, dos o más X forman parte de un anillo o sistema de anillos condensados. En al menos una realización específica, X puede ser un grupo saliente seleccionado del grupo que consiste en iones cloruro, iones bromuro, alquilos C_1 a C_{10} y alquenilos C_2 a C_{12} , carboxilatos, acetilacetatos y alcóxidos.

45

50

El compuesto catalizador de metalloceno incluye los de fórmula (I) donde Cp^{A} y Cp^{B} están unidos entre sí por al menos un grupo puente, (A), de modo que la estructura está representada por la fórmula (II):



Estos compuestos con puente representados por la fórmula (II) se conocen como "metallocenos con puente". Los elementos Cp^{A} , Cp^{B} , M, X y n en la estructura (II) son como se definieron anteriormente para la fórmula (I); donde cada ligando Cp está unido químicamente a M, y (A) está unido químicamente a cada Cp. El grupo puente (A) puede incluir grupos de hidrocarburos divalentes que contienen al menos un átomo del Grupo 13 a 16, tal como, pero sin limitación, al menos uno de un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, aluminio, boro, germanio, estaño y combinaciones de los mismos; donde el heteroátomo también puede ser alquilo C_1 a C_{12} o arilo sustituido para satisfacer la valencia

55

60

neutra. En al menos una realización específica, el grupo puente (A) también puede incluir grupos sustituyentes R como se definió anteriormente (para la fórmula (I)) que incluyen radicales halógeno y hierro. En al menos una realización específica, el grupo puente (A) puede estar representado por alquilenos C₁ a C₆, alquilenos C₁ a C₆ sustituidos, oxígeno, azufre, R²Si=, =Si(R')₂Si(R'₂)=, R²Ge=, y R'P=, donde "=" representa dos enlaces químicos, R' se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidruro, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, organometaloide sustituido con hidrocarbilo, organometaloide sustituido con halocarbilo, boro disustituido, átomos del Grupo 15 disustituidos, átomos del Grupo 16 sustituidos y radical halógeno; y donde dos o más R' pueden unirse para formar un anillo o sistema de anillos. En al menos una realización específica, el compuesto catalizador de metalloceno con puente de fórmula (II) incluye dos o más grupos puente (A). En una o más realizaciones, (A) puede ser un grupo puente divalente unido a Cp^A y Cp^B seleccionado del grupo que consiste en hidrocarbilos C₁ a C₂₀ divalentes e hidrocarbilos C₁ a C₂₀ que contienen heteroátomos, donde los hidrocarbilos que contienen heteroátomos incluyen de uno a tres heteroátomos.

El grupo puente (A) puede incluir metileno, etileno, etilideno, propilideno, isopropilideno, difenilmetileno, 1,2-dimetiletileno, 1,2-difeniletileno, 1,1,2,2-tetrametiletileno, dimetilsililo, dietilsililo, metil-etilsililo, trifluorometilbutilsililo, bis(trifluorometil)sililo, di(n-butil)sililo, di(n-propil)sililo, di(i-propil)sililo, di(n-hexil)sililo, dicitclohexilsililo, difenilsililo, ciclohexilfenilsililo, t-butilciclohexilsililo, di(t-butilfenil)sililo, di(p-tolil)sililo, y los restos correspondientes en los que el átomo de Si se reemplaza por un átomo de Ge o C; así como dimetilsililo, dietilsililo, dimetilgermilo y dietilgermilo. El grupo puente (A) también puede incluir grupos -Si(hidrocarbilo)₂-O-(hidrocarbilo)₂Si-Si(hidrocarbilo sustituido)₂-O-(hidrocarbilo sustituido)₂Si- y similares, tales como -SiMe₂-O-SiMe₂- y -SiPh₂-O-SiPh₂-.

El grupo puente (A) también puede ser cíclico, que tiene, por ejemplo, de 4 a 10 miembros en el anillo; en una realización ejemplar más particular, el grupo puente (A) puede tener de 5 a 7 miembros en el anillo. Los miembros del anillo pueden seleccionarse de los elementos mencionados anteriormente y, en una realización particular, pueden seleccionarse de uno o más de B, C, Si, Ge, N y O. Los ejemplos no limitantes de las estructuras de anillos que pueden estar presentes como, o como parte de, el resto puente son ciclobutilideno, ciclopentilideno, ciclohexilideno, cicloheptilideno, ciclooctilideno y los anillos correspondientes donde uno o dos átomos de carbono están reemplazados por al menos uno de Si, Ge, N y O. En una o más realizaciones, uno o dos átomos de carbono se pueden reemplazar por al menos uno de Si y Ge. La disposición de los enlaces entre el anillo y los grupos Cp puede ser cis-, trans- o una combinación de los mismos.

Los grupos puente cíclicos (A) pueden estar saturados o insaturados y/o pueden portar uno o más sustituyentes y/o pueden estar condensados con una o más estructuras de anillos. Si está presente, el uno o más sustituyentes pueden seleccionarse, en al menos una realización específica, del grupo que consiste en hidrocarbilo (p.ej., alquilo, tal como metilo) y halógeno (p.ej., F, Cl). El uno o más grupos Cp a los que se pueden condensar opcionalmente los restos puente cíclicos anteriores pueden estar saturados o insaturados, y se seleccionan del grupo que consiste en aquellos que tienen 4 a 10, más particularmente 5, 6 o 7 miembros en el anillo (seleccionados del grupo que consiste en C, N, O y S en una realización ejemplar particular) tales como, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo y fenilo. Además, estas estructuras de anillos pueden estar condensadas, como, por ejemplo, en el caso de un grupo naftilo. Además, estas estructuras de anillos (opcionalmente condensadas) pueden portar uno o más sustituyentes. Los ejemplos ilustrativos y no limitantes de estos sustituyentes son los grupos hidrocarbilo (particularmente alquilo) y los átomos de halógeno. Los ligandos Cp^A y Cp^B de fórmula (I) y (II) pueden ser diferentes entre sí. Los ligandos Cp^A y Cp^B de fórmula (I) y (II) pueden ser iguales. El compuesto catalizador de metalloceno puede incluir compuestos de metalloceno de mono-ligando con puente (por ejemplo, componentes catalizadores de monociclopentadienilo).

Se contempla que los componentes del catalizador de metalloceno discutidos y descritos anteriormente incluyen sus isómeros estructurales u ópticos o enantioméricos (mezcla racémica) y, en una realización ejemplar, puede ser un enantiómero puro. Como se usa en la presente memoria, un único compuesto catalizador de metalloceno sustituido asimétricamente con puente que tiene un isómero racémico y/o meso no constituye, por sí mismo, al menos dos componentes catalizadores de metalloceno con puente diferentes.

Como se señaló anteriormente, la cantidad del componente de metal de transición de uno o más compuestos catalizadores de metalloceno en el sistema catalizador puede variar desde un mínimo de aproximadamente 0,01 %p, aproximadamente 0,2% en peso, aproximadamente 3 %p, aproximadamente 0,5 %p, o aproximadamente 0,7 %p hasta un máximo de aproximadamente 1 %p, aproximadamente 2 %p, aproximadamente 2,5 %p, aproximadamente 3 %p, aproximadamente 3,5 %p, o aproximadamente 4 %p, basado en el peso total del sistema catalizador.

El "compuesto catalizador de metalloceno" puede incluir cualquier combinación de cualquier "realización" discutida y descrita en la presente memoria. Por ejemplo, el compuesto catalizador de metalloceno puede incluir, entre otros, bis(n-propilciclopentadienil) hafnio (CH₃)₂, bis(n-propilciclopentadienil) hafnio F₂, bis(n-propilciclopentadienil) hafnio Cl₂ o bis(n-butil, metilciclopentadienil) circonio Cl₂, o cualquier combinación de los mismos.

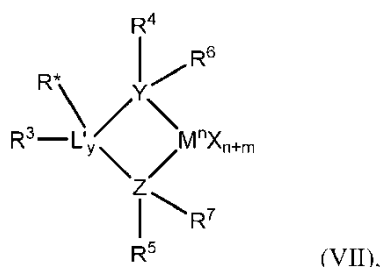
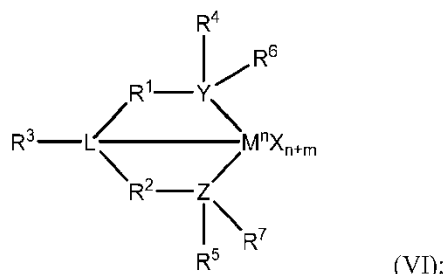
Otros compuestos catalizadores de metalloceno que pueden usarse son los catalizadores de geometría restringida soportados (sCGC) que incluyen (a) un complejo iónico, (b) un compuesto de metal de transición, (c) un compuesto organometálico y (d) un material de soporte. En algunas realizaciones, el catalizador sCGC puede incluir un ion borato. El anión borato está representado por la fórmula [BQ_{4-z}(G_q(T--H)_r)_z]^{d-}, en donde: B es boro en un estado de valencia de 3; Q se selecciona del grupo que consiste en hidruro, dihidrocarbamilado, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbilo y

Compuestos catalizadores que contienen átomos y metales del Grupo 15

El sistema catalizador puede incluir uno o más compuestos catalizadores que contienen metales del Grupo 15, tales como $[(2,3,4,5,6 \text{ Me}_5\text{C}_6\text{N})\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBn}_2$, donde Bn es un grupo bencilo. El compuesto que contiene metales del Grupo 15 generalmente incluye un átomo metálico del Grupo 3 a 14, un átomo metálico del Grupo 3 a 7 o un átomo metálico del Grupo 4 a 6. En muchas realizaciones, el compuesto que contiene metales del Grupo 15 incluye un átomo metálico del Grupo 4 unido a al menos un grupo saliente y también unido a al menos dos átomos del Grupo 15, al menos uno de los cuales también está unido a un átomo del Grupo 15 o 16 a través de otro grupo.

En una o más realizaciones, al menos uno de los átomos del Grupo 15 también está unido a un átomo del Grupo 15 o 16 a través de otro grupo que puede ser un grupo hidrocarburo C_1 a C_{20} , un grupo que contiene heteroátomos, silicio, germanio, estaño, plomo o fósforo, en donde el átomo del Grupo 15 o 16 también puede no estar unido a nada o estar unido a un hidrógeno, un grupo que contiene átomos del Grupo 14, un halógeno o un grupo que contiene heteroátomos, y en el que cada uno de los dos átomos del Grupo 15 también están unidos a un grupo cíclico y opcionalmente pueden estar unidos a hidrógeno, un halógeno, un heteroátomo o un grupo hidrocarbilo, o un grupo que contiene heteroátomos.

Los compuestos metálicos que contienen átomos del Grupo 15 se pueden describir más particularmente con las fórmulas (VI) o (VII):

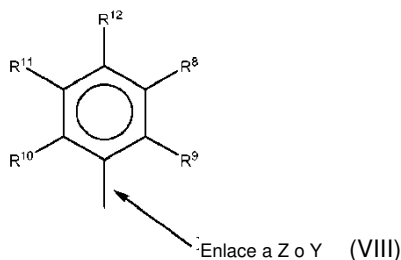


en el que M es un metal de transición del Grupo 3 a 12 o un metal de los grupos principales 13 o 14, un metal del Grupo 4, 5 o 6. En muchas realizaciones, M es un metal del Grupo 4, tal como circonio, titanio o hafnio. Cada X es independientemente un grupo saliente, como un grupo saliente aniónico. El grupo saliente puede incluir un hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, un heteroátomo, un halógeno o un alquilo; y es 0 o 1 (cuando y es 0 el grupo L' no está presente). El término 'n' es el estado de oxidación de M. En diversas realizaciones, n es +3, +4 o +5. En muchas realizaciones, n es +4. El término 'm' representa la carga formal del ligando YZL' o YZL', y es 0, -1, -2 o -3 en diversas realizaciones. En muchas realizaciones, m es -2. L es un elemento del Grupo 15 o 16, tal como nitrógeno; L' es un elemento del Grupo 15 o 16 o un grupo que contiene átomos del Grupo 14, como carbono, silicio o germanio. Y es un elemento del Grupo 15, como nitrógeno o fósforo. En muchas realizaciones, Y es nitrógeno. Z es un elemento del Grupo 15, como nitrógeno o fósforo. En muchas realizaciones, Z es nitrógeno. R¹ y R² son, independientemente, un grupo hidrocarburo C_1 a C_{20} , un grupo que contiene heteroátomos que tiene hasta veinte átomos de carbono, silicio, germanio, estaño, plomo o fósforo. En muchas realizaciones, R¹ y R² son un grupo alquilo C_2 a C_{20} , arilo o aralquilo, tal como un grupo alquilo C_2 a C_{20} lineal, ramificado o cíclico, o un grupo hidrocarburo C_2 a C_6 . R¹ y R² también pueden estar interconectados entre sí. R³ puede no estar presente o puede ser un grupo hidrocarburo, un hidrógeno, un halógeno, un grupo que contiene heteroátomos. En muchas realizaciones, R³ no está presente o es un hidrógeno, o un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. R⁴ y R⁵ son independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, un grupo alquilo cíclico, un grupo alquilo cíclico sustituido, un grupo aralquilo cíclico, un grupo aralquilo cíclico sustituido o un sistema de anillos múltiples, que a menudo tienen hasta 20 átomos de carbono. En muchas realizaciones, R⁴ y R⁵ tienen entre 3 y 10 átomos de carbono, o son un grupo hidrocarburo C_1 a C_{20} , un grupo arilo C_1 a C_{20} o un grupo aralquilo C_1 a C_{20} , o un grupo que contiene heteroátomos. R⁴ y R⁵ pueden estar interconectados entre sí. R⁶ y R⁷, independientemente, no están presentes o son hidrógeno, un grupo alquilo, halógeno, heteroátomo o un grupo hidrocarbilo, tal como un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. En muchas realizaciones, R⁶ y R⁷ no están presentes. R* puede no estar presente, o puede ser un hidrógeno, un grupo que contiene átomos del Grupo 14, un halógeno o un grupo que contiene heteroátomos.

"Carga formal del ligando YZL o YZL'" significa la carga de todo el ligando sin el metal y los grupos salientes X. "R¹ y R² también pueden estar interconectados" significa que R¹ y R² pueden estar directamente unidos entre sí o pueden estar unidos entre sí a través de otros grupos. "R⁴ y R⁵ también pueden estar interconectados" significa que R⁴ y R⁵ pueden estar directamente unidos entre sí o pueden estar unidos entre sí a través de otros grupos. Un grupo alquilo puede ser radicales alquilo lineales o ramificados, radicales alqueno, radicales alquino, radicales cicloalquilo, radicales arilo, radicales acilo, radicales aroilo, radicales alcoxi, radicales ariloxi, radicales alquiltio, radicales dialquilamino, radicales alcóxycarbonilo, radicales ariloxycarbonilo, radicales carbamoilo, radicales alquil- o dialquil-carbamoilo, radicales aciloxi, radicales acilamino, radicales aroilamino, radicales alqueno lineales, ramificados o cíclicos, o una combinación de los mismos. Un grupo aralquilo se define como un grupo arilo sustituido.

5

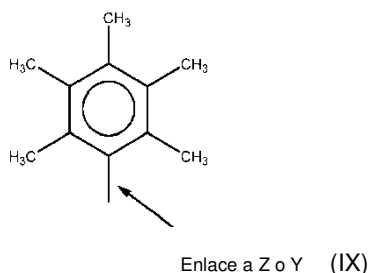
10 En una o más realizaciones, R⁴ y R⁵ son independientemente un grupo representado por la siguiente fórmula (VIII).



15 Cuando R⁴ y R⁵ son como la fórmula VII, R⁸ a R¹² son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo C₁ a C₄₀, un haluro, un heteroátomo, un grupo que contiene heteroátomos que contiene hasta 40 átomos de carbono. En muchas realizaciones, R⁸ a R¹² son un grupo alquilo C₁ a C₂₀ lineal o ramificado, tal como un grupo metilo, etilo, propilo o butilo. Cualquiera de los dos grupos R puede formar un grupo cíclico y/o un grupo heterocíclico. Los grupos cíclicos pueden ser aromáticos. En una realización, R⁹, R¹⁰ y R¹² son independientemente un grupo metilo, etilo, propilo o butilo (incluidos todos los isómeros). En otra realización, R⁹, R¹⁰ y R¹² son grupos metilo y R⁸ y R¹¹ son hidrógeno.

15

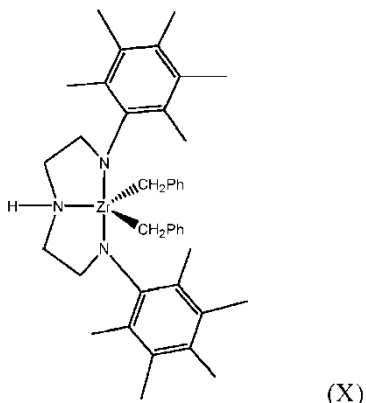
En una o más realizaciones, R⁴ y R⁵ son ambos un grupo representado por la siguiente fórmula (IX).



20

Cuando R⁴ y R⁵ cumplen la fórmula IX, M es un metal del Grupo 4, como circonio, titanio o hafnio. En muchas realizaciones, M es circonio. Cada uno de L, Y y Z puede ser un nitrógeno. Cada uno de R¹ y R² puede ser -CH₂-CH₂- . R³ puede ser hidrógeno, y R⁶ y R⁷ pueden no estar presentes.

El compuesto catalizador que contiene metales del Grupo 15 puede representarse mediante la siguiente fórmula (X).



25

En la fórmula X, Ph representa fenilo.

Suspensión de catalizador

5 El sistema catalizador puede incluir un catalizador o componente catalizador en una suspensión, que puede tener un compuesto catalizador inicial, y un componente catalizador en disolución añadido que se añade a la suspensión. La suspensión del componente catalizador inicial puede no tener catalizadores. En este caso, se pueden añadir dos o más catalizadores en disolución a la suspensión para hacer que cada uno quede soportado.

Se puede usar cualquier número de combinaciones de componentes catalizadores en las realizaciones. Por ejemplo, la suspensión del componente catalizador puede incluir un activador y un soporte, o un activador soportado. Además, la suspensión puede incluir un compuesto catalizador además del activador y el soporte. Como se indicó, el compuesto catalizador en la suspensión puede estar soportado.

10 La suspensión puede incluir uno o más activadores y soportes, y uno o más compuestos catalizadores. Por ejemplo, la suspensión puede incluir dos o más activadores (como alumoxano y un alumoxano modificado) y un compuesto catalizador, o la suspensión puede incluir un activador soportado y más de un compuesto catalizador. En una realización, la suspensión incluye un soporte, un activador y dos compuestos catalizadores. En otra realización, la suspensión incluye un soporte, un activador y dos compuestos catalizadores diferentes, que pueden añadirse a la
15 suspensión por separado o en combinación. La suspensión, que contiene sílice y alumoxano, se puede poner en contacto con un compuesto catalizador, dejar que reaccione, y después la suspensión se pone en contacto con otro compuesto catalizador, por ejemplo, en un sistema de ajuste.

20 La proporción molar de metal en el activador respecto del metal en el compuesto precatalizador en la suspensión puede ser 1000:1 a 0,5:1, 300:1 a 1:1, o 150:1 a 1:1. La suspensión puede incluir un material de soporte que puede ser cualquier material portador particulado inerte conocido en la técnica, que incluye, pero sin limitación, sílice, sílice pirógena, alúmina, arcilla, talco u otros materiales de soporte como los descritos anteriormente. En una realización, la suspensión contiene sílice y un activador, tal como metil aluminoxano ("MAO"), metil aluminoxano modificado ("MMAO"), como se describe más adelante.

25 Se pueden usar uno o más diluyentes o portadores para facilitar la combinación de dos o más componentes del sistema catalizador en la suspensión o en la disolución de catalizador de ajuste. Por ejemplo, el compuesto catalizador de sitio único y el activador pueden combinarse juntos en presencia de tolueno u otra mezcla de hidrocarburos o hidrocarburos no reactivos para proporcionar la mezcla catalizadora. Además de tolueno, otros diluyentes adecuados pueden incluir, entre otros, etilbenceno, xileno, pentano, hexano, heptano, octano, otros hidrocarburos, o cualquier combinación de los mismos. El soporte, ya sea seco o mezclado con tolueno, se puede añadir a la mezcla catalizadora, o la mezcla
30 de catalizador/activador se puede añadir al soporte.

Soportes de catalizadores

35 Como se usa en la presente memoria, los términos "soporte" y "portador" se usan indistintamente y se refieren a cualquier material de soporte, incluido un material de soporte poroso, tal como talco, óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos. El o los compuestos catalizadores de sitio único de la suspensión se pueden soportar en el mismo soporte o en soportes separados junto con el activador, o el activador se puede usar en una forma no soportada, o se puede depositar en un soporte diferente de los compuestos catalizadores de sitio único, o cualquier combinación de los mismos. Esto se puede lograr mediante cualquier técnica comúnmente utilizada en la técnica. Existen otros diversos métodos en la técnica para soportar un compuesto catalizador de sitio único. Por ejemplo, el compuesto catalizador de sitio único puede contener un ligando unido a un polímero. Los compuestos catalizadores de sitio único de la
40 suspensión se pueden secar por pulverización. El soporte usado con el compuesto catalizador de sitio único puede funcionalizarse.

45 El soporte puede ser o incluir uno o más óxidos inorgánicos, por ejemplo, de elementos del Grupo 2, 3, 4, 5, 13 o 14. El óxido inorgánico puede incluir, entre otros, sílice, alúmina, titanía, circonia, boria, óxido de zinc, magnesia o cualquier combinación de los mismos. Las combinaciones ilustrativas de óxidos inorgánicos pueden incluir, pero sin limitación, alúmina-sílice, sílice-titanía, alúmina-sílice-titanía, alúmina-zirconia, alúmina-titanía y similares. El soporte puede ser o incluir alúmina, sílice o una combinación de los mismos. En una realización descrita en la presente memoria, el soporte es sílice.

50 Los soportes de sílice adecuados disponibles comercialmente pueden incluir, entre otros, ES757, ES70 y ES70W disponibles de PQ Corporation. Los soportes de sílice-alúmina disponibles comercialmente adecuados pueden incluir, entre otros, SURAL® 1, SURAL® 5, SURAL® 10, SURAL® 20, SURAL® 28M, SURAL® 30 y SURAL® 40, disponibles de SASOL®. En general, los soportes de catalizadores que comprenden geles de sílice con activadores, tales como metilaluminoxanos (MAO), se usan en los sistemas de ajuste descritos, ya que estos soportes pueden funcionar mejor para co-soportar catalizadores portados en disolución. También se pueden seleccionar soportes adecuados de los materiales Cab-o-sil® disponibles de Cabot Corporation y materiales de sílice disponibles de Grace Davison Corporation.
55

Los soportes de catalizadores también pueden incluir polímeros que están unidos covalentemente a un ligando del catalizador. Por ejemplo, dos o más moléculas de catalizador pueden unirse a una sola cadena de poliolefina.

Activadores de catalizadores

5 Como se usa en la presente memoria, el término "activador" puede referirse a cualquier compuesto o combinación de compuestos, soportados o no, que pueden activar un compuesto o componente catalizador de sitio único, tal como creando una especie catiónica del componente catalizador. Por ejemplo, esto puede incluir la abstracción de al menos un grupo saliente (el grupo "X" en los compuestos catalizadores de sitio único descritos en la presente memoria) del centro metálico del compuesto/componente catalizador de sitio único. El activador también puede denominarse "co-catalizador".

10 Por ejemplo, el activador puede incluir un ácido de Lewis o un activador iónico no coordinante o un activador ionizante, o cualquier otro compuesto que incluya bases de Lewis, alquilos de aluminio y/o co-catalizadores de tipo convencional. Además del metilaluminóxano ("MAO") y el metilaluminóxano modificado ("MMAO") mencionado anteriormente, los activadores ilustrativos pueden incluir, pero sin limitación, aluminóxano o aluminóxano modificado, y/o compuestos ionizantes, neutros o iónicos, como Dimetilanilinio tetrakis(pentafluorofenil)borato, Trifenilcarbenio tetrakis(pentafluorofenil)borato, Dimetilanilinio tetrakis(3,5-(CF₃)₂fenil)borato, Trifenilcarbenio tetrakis(3,5-(CF₃)₂fenil)borato, Dimetilanilinio tetrakis(perfluoronaftil)borato, Trifenilcarbenio tetrakis(perfluoronaftil)borato, Dimetilanilinio tetrakis(pentafluorofenil)aluminato, Trifenilcarbenio tetrakis(pentafluorofenil)aluminato, Dimetilanilinio tetrakis(perfluoronaftil)aluminato, Trifenilcarbenio tetrakis(perfluoronaftil)aluminato, un tris(perfluorofenil)boro, un tris(perfluoronaftil)boro, tris(perfluorofenil)aluminio, un tris(perfluoronaftil)aluminio o cualquier combinación de los mismos.

20 Se reconoce que estos activadores pueden o no unirse directamente a la superficie de soporte, o pueden modificarse para permitir que se unan a una superficie de soporte manteniendo su compatibilidad con el sistema de polimerización. Tales agentes de anclaje pueden derivarse de grupos que son reactivos con las especies de hidroxilo superficiales. Los ejemplos no limitantes de grupos funcionales reactivos que se pueden usar para crear anclajes incluyen haluros de aluminio, hidruros de aluminio, alquilos de aluminio, arilos de aluminio, alcóxidos de aluminio, reactivos de silicio electrófilos, alcoxisilanos, aminosilanos, boranos.

25 Los aluminóxanos pueden describirse como compuestos de aluminio oligoméricos que tienen subunidades -Al(R)-O-, donde R es un grupo alquilo. Los ejemplos de aluminóxanos incluyen, entre otros, metilaluminóxano ("MAO"), metilaluminóxano modificado ("MMAO"), etilaluminóxano, isobutilaluminóxano o una combinación de los mismos. Los aluminóxanos se pueden producir por hidrólisis del compuesto de trialquilaluminio respectivo. El MMAO puede producirse por hidrólisis de trimetilaluminio y un trialquilaluminio superior, como triisobutilaluminio. Los MMAO son generalmente más solubles en disolventes alifáticos y más estables durante el almacenamiento. Hay una variedad de métodos para preparar aluminóxano y aluminóxanos modificados.

30 En una o más realizaciones, se puede usar un MAO visualmente claro. Por ejemplo, un aluminóxano turbio o gelificado puede filtrarse para producir un aluminóxano claro, o el aluminóxano claro puede decantarse desde una disolución de aluminóxano turbio. En otra realización, se puede usar un aluminóxano turbio y/o gelificado. Otro aluminóxano puede incluir un metil aluminóxano modificado ("MMAO") tipo 3A (disponible comercialmente de Akzo Chemicals, Inc. bajo el nombre comercial de metilaluminóxano modificado tipo 3A). Una fuente adecuada de MAO puede ser una disolución que tiene aproximadamente un 1 %p a aproximadamente un 50 %p de MAO, por ejemplo. Las disoluciones de MAO disponibles comercialmente pueden incluir las disoluciones de MAO de un 10 %p y 30 %p disponibles de Albemarle Corporation, de Baton Rouge, La.

40 Como se indicó anteriormente, puede usarse uno o más compuestos de organoaluminio, tales como uno o más compuestos de alquilaluminio, junto con los aluminóxanos. Por ejemplo, las especies de alquilaluminio que pueden usarse son etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y/o hidruro de diisobutilaluminio. Los ejemplos de compuestos de trialquilaluminio incluyen, pero sin limitación, trimetilaluminio, trietilaluminio ("TEAL"), triisobutilaluminio ("TiBAL"), tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio y similares.

45 Disoluciones de componentes catalizadores

La disolución del componente catalizador puede incluir solo un compuesto catalizador, o puede incluir un activador además del compuesto catalizador. La disolución de catalizador utilizada en el proceso de ajuste se puede preparar disolviendo el compuesto catalizador y los activadores opcionales en un disolvente líquido. El disolvente líquido puede ser un alcano, como un alcano C₅ a C₃₀ o un alcano C₅ a C₁₀. También se pueden usar alcanos cíclicos tales como ciclohexano y compuestos aromáticos tales como tolueno. Además, se puede usar aceite mineral como disolvente. La disolución empleada debe ser líquida en las condiciones de polimerización, y relativamente inerte. En una realización, el líquido utilizado en la disolución de compuesto catalizador es diferente del diluyente usado en la suspensión de componente catalizador. En otra realización, el líquido utilizado en la disolución de compuesto catalizador es el mismo que el diluyente usado en la disolución de componente catalizador.

55 Si la disolución de catalizador incluye tanto el activador como el compuesto catalizador, la proporción de metal en el activador respecto del metal, como aluminio, o metaloide, como boro, en el compuesto precatalizador en la disolución puede ser 1000:1 a 0,5:1, 300:1 a 1:1, o 150:1 a 1:1. En ciertos casos, puede ser ventajoso tener un exceso de compuesto catalizador, de manera que la proporción sea <1:1, por ejemplo, 1:1 a 0,5:1 o 1:1 a 0,1:1 o 1:1 a 0,01. En

diversas realizaciones, el activador y el compuesto catalizador están presentes en la disolución hasta aproximadamente 90 %p, hasta aproximadamente 50 %p, hasta aproximadamente 20 %p, preferiblemente hasta aproximadamente 10 %p, hasta aproximadamente 5 %p, a menos de 1 %p, o entre 100 ppm y 1 %p, basado en el peso del disolvente y el activador o compuesto catalizador.

5 La disolución del componente catalizador puede comprender cualquiera de los compuestos catalizadores solubles descritos en la sección del catalizador de la presente memoria. A medida que el catalizador se disuelve en la disolución, es deseable una mayor solubilidad. En consecuencia, el compuesto catalizador en la disolución del componente catalizador a menudo puede incluir un metaloceno, que puede tener una solubilidad más alta que otros catalizadores.

10 En el proceso de polimerización, descrito a continuación, cualquiera de las disoluciones que contienen componentes catalizadores descritos anteriormente se puede combinar con cualquiera de la(s) suspensión/suspensiones que contiene(n) componentes catalizadores descritos anteriormente. Además, se puede utilizar más de una disolución de componentes catalizadores.

Aditivos de continuidad/agentes de control estático

15 En los procesos de producción de polietileno en fase gaseosa, como se describe en la presente memoria, puede ser deseable usar adicionalmente uno o más agentes de control estático para ayudar a regular los niveles estáticos en el reactor. Como se usa en la presente memoria, un agente de control estático es una composición química que, cuando se introduce en un reactor de lecho fluidizado, puede influir o controlar la carga estática (negativamente, positivamente o hasta cero) en el lecho fluidizado. El agente de control estático específico utilizado puede depender de la naturaleza de la carga estática, y la elección del agente de control estático puede variar dependiendo del polímero a producir y de los compuestos catalizadores de sitio único a usar.

20 Se pueden emplear agentes de control tales como estearato de aluminio. El agente de control estático utilizado puede seleccionarse por su capacidad de recibir la carga estática en el lecho fluidizado sin afectar negativamente a la productividad. Otros agentes de control estático adecuados también pueden incluir diestearato de aluminio, aminas etoxiladas y composiciones antiestáticas tales como las proporcionadas por Innospec Inc. bajo el nombre comercial OCTASTAT. Por ejemplo, OCTASTAT 2000 es una mezcla de un copolímero de polisulfona, una poliamina polimérica y ácido sulfónico liposoluble.

30 Cualquiera de los agentes de control mencionados anteriormente, así como las sales metálicas de carboxilato, incluidos los productos químicos y las composiciones enumeradas como agentes antiestáticos, pueden emplearse solos o en combinación como agente de control. Por ejemplo, la sal metálica de carboxilato se puede combinar con un agente de control que contiene amina (por ejemplo, una sal metálica de carboxilato con cualquier miembro que pertenezca a la familia de productos KEMAMINE® (disponible de Crompton Corporation) o ATMER® (disponible de ICI Americas Inc.).

Otros aditivos de continuidad útiles incluyen los aditivos de etilenimina útiles en las realizaciones descritas en la presente memoria que pueden incluir polietileniminas que tienen la siguiente fórmula general:

35
$$-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH})_n-$$

en la que n puede ser de aproximadamente 10 a aproximadamente 10.000. Las polietileniminas pueden ser lineales, ramificadas o hiperramificadas (por ejemplo, formando estructuras poliméricas dendríticas o arborescentes). Pueden ser un homopolímero o un copolímero de etilenimina o mezclas de los mismos (en adelante denominados polietilenimina(s)). Aunque los polímeros lineales representados por la fórmula química $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH})-$ pueden usarse como polietilenimina, también pueden usarse materiales que tienen ramas primarias, secundarias y terciarias. La polietilenimina comercial puede ser un compuesto que tiene ramificaciones del polímero de etilenimina. Las polietileniminas adecuadas están disponibles comercialmente de BASF Corporation con el nombre comercial Lupasol. Estos compuestos pueden prepararse como una amplia gama de pesos moleculares y actividades de productos. Los ejemplos de polietileniminas comerciales vendidas por BASF adecuadas para su uso en la presente invención incluyen, pero sin limitación, Lupasol FG y Lupasol WF. Otro aditivo de continuidad útil puede incluir una mezcla de diestearato de aluminio y un compuesto de tipo amina etoxilada, por ejemplo, IRGASTAT AS-990, disponible de Huntsman (anteriormente Ciba Specialty Chemicals). La mezcla de diestearato de aluminio y un compuesto de tipo amina etoxilada se puede suspender en aceite mineral, p.ej., Hydrobrite 380. Por ejemplo, la mezcla de diestearato de aluminio y un compuesto de tipo amina etoxilada se puede suspender en aceite mineral para tener una concentración de suspensión total de aproximadamente 5 %p a aproximadamente 50 %p o aproximadamente 10 %p a aproximadamente 40 %p, o aproximadamente 15 %p a aproximadamente 30 %p.

55 El/los aditivo(s) de continuidad o el/los agente(s) de control estático pueden añadirse al reactor en una cantidad que varía de 0,05 a 200 ppm, en función del peso de todas las alimentaciones del reactor, excluyendo la recirculación. En algunas realizaciones, el aditivo de continuidad se puede añadir en una cantidad que varía de 2 a 100 ppm, o en una cantidad que varía de 4 a 50 ppm.

Reactor de polimerización en fase gaseosa

La Fig. 1 es un esquema de un sistema reactor en fase gaseosa 100, que muestra la adición de al menos dos catalizadores, al menos uno de los cuales se añade como catalizador de ajuste. La suspensión de componente catalizador, preferiblemente una suspensión en aceite mineral que incluye al menos un soporte y al menos un activador, al menos un activador soportado, y compuestos catalizadores opcionales pueden colocarse en un recipiente o tanque de catalizador (tanque de cat.) 102. En una realización, el tanque de cat. 102 es un tanque de retención agitado diseñado para mantener homogénea la concentración de sólidos. Una disolución de componente catalizador, preparada mezclando un disolvente y al menos un compuesto catalizador y/o activador, se coloca en otro recipiente, que puede denominarse tanque de ajuste 104. La suspensión de componente catalizador se puede combinar en línea con la disolución de componente catalizador para formar una composición catalizadora final. Se puede añadir un agente de nucleación 106, tal como sílice, alúmina, sílice pirógena o cualquier otra materia particulada a la suspensión y/o la disolución en línea o en los recipientes 102 o 104. De manera similar, se pueden añadir activadores o compuestos catalizadores adicionales en línea. Por ejemplo, se puede introducir una segunda suspensión de catalizador que incluye un catalizador diferente desde un segundo tanque de cat. Las dos suspensiones de catalizadores pueden usarse como sistema catalizador con o sin la adición de un catalizador en disolución desde el tanque de ajuste.

La suspensión y disolución de componentes catalizadores se pueden mezclar en línea. Por ejemplo, la disolución y suspensión se pueden mezclar utilizando un mezclador estático 108 o un recipiente con agitación (no mostrado). La mezcla de la suspensión de componente catalizador y la disolución de componente catalizador debería ser lo suficientemente larga como para permitir que el compuesto catalizador en la disolución de componente catalizador se disperse en la suspensión de componente catalizador de manera que el componente catalizador, originalmente en la disolución, migre hacia el activador soportado originalmente presente en la suspensión. La combinación forma una dispersión uniforme de compuestos catalizadores en el activador soportado, por lo que se forma la composición catalizadora. El período de tiempo que la suspensión y la disolución se ponen en contacto es típicamente de hasta aproximadamente 120 minutos, tal como de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 60 minutos, de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 minutos, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 minutos.

Al combinar los catalizadores, el activador y el soporte opcional o co-catalizadores adicionales, en los disolventes de hidrocarburo inmediatamente antes de un reactor de polimerización, es deseable que la combinación produzca un nuevo catalizador de polimerización en menos de 1 h, menos de 30 min, o menos de 15 minutos. Los tiempos más cortos son más efectivos, ya que el nuevo catalizador está listo antes de introducirlo en el reactor, lo que proporciona la posibilidad de caudales más rápidos.

En otra realización, un alquil aluminio, un alquil aluminio etoxilado, un aluminóxano, un agente antiestático o un activador de borato, tal como un alquil C₁ a C₁₅ aluminio (por ejemplo, tri-isobutil aluminio, trimetil aluminio o similares), un alquil C₁ a C₁₅ aluminio etoxilado o metil aluminóxano, etil aluminóxano, isobutilaluminóxano, aluminóxano modificado o similares, se añaden a la mezcla de la suspensión y la disolución en línea. Los alquilos, agentes antiestáticos, activadores de borato y/o aluminóxanos pueden añadirse desde un recipiente de alquilo 110 directamente a la combinación de la disolución y la suspensión, o pueden añadirse a través de una corriente portadora de alcanos adicional (tal como isopentano, hexano, heptano y/u octano), por ejemplo, desde un recipiente de hidrocarburos 112. Los alquilos adicionales, agentes antiestáticos, activadores de borato y/o aluminóxanos pueden estar presentes en hasta aproximadamente 500 ppm, aproximadamente 1 a aproximadamente 300 ppm, 10 a aproximadamente 300 ppm, o aproximadamente 10 a aproximadamente 100 ppm. Las corrientes portadoras que pueden usarse incluyen isopentano y/o hexano, entre otros. El portador se puede añadir a la mezcla de la suspensión y la disolución, típicamente a una velocidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 27 kg/h (60 lb/h) o más, dependiendo del tamaño del reactor. Asimismo, un gas portador 114, tal como nitrógeno, argón, etano, propano y similares, se puede añadir en línea a la mezcla de la suspensión y la disolución. Normalmente, el gas portador se puede añadir a una velocidad de 0,4 a 45 kg/h (aproximadamente 1 a aproximadamente 100 lb/h), o de 5 a 23 kg/h (aproximadamente 1 a aproximadamente 50 lb/h), o de 0,4 a 11 kg/h (aproximadamente 1 a aproximadamente 25 lb/h).

En otra realización, se introduce una corriente portadora líquida en la combinación de la disolución y suspensión que se mueve hacia abajo. La mezcla de la disolución, la suspensión y la corriente portadora líquida puede pasar a través de un mezclador o una longitud de tubo para mezclarla antes de ponerla en contacto con una corriente portadora gaseosa.

De manera similar, un comonomero 116, tal como hexeno, otra alfa-olefina o diolefina, se puede añadir en línea a la mezcla de la suspensión y disolución. La mezcla de suspensión/disolución se hace pasar después a través de un tubo de inyección 118 a un reactor 120. Para ayudar a la formación adecuada de partículas en el reactor 120, se puede añadir un agente de nucleación 122, como sílice pirógena, directamente al reactor 120. En algunas realizaciones, el tubo de inyección puede formar un aerosol la mezcla de suspensión/disolución. Se puede usar cualquier número de tamaños y configuraciones de tubos adecuados para formar un aerosol y/o inyectar la mezcla de suspensión/disolución. En una realización, se introduce una corriente de gas 124, tal como gas de ciclo o gas de reciclo 126, monómero, nitrógeno u otros materiales en un tubo de soporte 128 que rodea el tubo de inyección 118.

5 Cuando se usa un catalizador de metalloceno u otro catalizador similar en el reactor de fase gaseosa, se puede añadir oxígeno o fluorobenceno al reactor 120 directamente o a la corriente de gas 124 para controlar la velocidad de polimerización. Por lo tanto, cuando se usa un catalizador de metalloceno (que es sensible al oxígeno o al fluorobenceno) en combinación con otro catalizador (que no es sensible al oxígeno) en un reactor en fase gaseosa, se puede usar oxígeno para modificar la velocidad de polimerización del metalloceno respecto de la velocidad de polimerización del otro catalizador. Un ejemplo de tal combinación de catalizadores es el dicloruro de bis(n-propil ciclopentadienil)circonio y [(2,4,6-Me₃C₆H₂)NCH₂CH₂]₂NHfBn₂, donde Me es metilo, o dicloruro de bis(indenil)circonio y [(2,4,6-Me₃C₆H₂)NCH₂CH₂]₂NHfBn₂, donde Me es metilo. Por ejemplo, si la concentración de oxígeno en la alimentación de nitrógeno se altera desde 0,1 ppm hasta 0,5 ppm, se producirá significativamente menos polímero a partir del bisindenil ZrCl₂, y la cantidad relativa de polímero producido a partir del [(2,4,6-Me₃C₆H₂)NCH₂CH₂]₂NHfBn₂ se incrementa. Se puede añadir agua o dióxido de carbono a los reactores de polimerización en fase gaseosa, por ejemplo, para fines similares. En una realización, la temperatura de contacto de la suspensión y la disolución está en el intervalo de 0°C a aproximadamente 80°C, de aproximadamente 0°C a aproximadamente 60°C, de aproximadamente 10°C a aproximadamente 50°C y de aproximadamente 20°C a aproximadamente 40°C.

15 El ejemplo anterior no es limitante, ya que se pueden incluir disoluciones y suspensiones adicionales. Por ejemplo, una suspensión puede combinarse con dos o más disoluciones que tienen los mismos o diferentes compuestos catalizadores y/o activadores. Del mismo modo, la disolución puede combinarse con dos o más suspensiones, cada una de las cuales tiene los mismos o diferentes soportes, y los mismos o diferentes compuestos catalizadores y/o activadores. De manera similar, dos o más suspensiones pueden combinarse con dos o más disoluciones, preferiblemente en línea, donde las suspensiones comprenden cada una los mismos o diferentes soportes y pueden comprender los mismos o diferentes compuestos catalizadores y/o activadores, y las disoluciones comprenden los mismos o diferentes compuestos catalizadores y/o activadores. Por ejemplo, la suspensión puede contener un activador soportado y dos compuestos catalizadores diferentes, y dos disoluciones, que contienen cada una uno de los catalizadores de la suspensión, se combinan independientemente, en línea, con la suspensión.

25 Uso de la composición catalizadora para controlar las propiedades del producto

Las propiedades del producto de polímero pueden controlarse ajustando el tiempo, la temperatura, las concentraciones y la secuencia de la mezcla de la disolución, la suspensión y cualquier material adicional opcional (agentes de nucleación, compuestos catalizadores, activadores, etc.) descritos anteriormente. La MWD, la distribución de la composición, el índice de fusión, la cantidad relativa de polímero producido por cada catalizador y otras propiedades del polímero producido también se pueden cambiar manipulando los parámetros del proceso. Se puede ajustar cualquier número de parámetros del proceso, incluida la manipulación de la concentración de hidrógeno en el sistema de polimerización, el cambio de la cantidad del primer catalizador en el sistema de polimerización, el cambio de la cantidad del segundo catalizador en el sistema de polimerización. Otros parámetros del proceso que pueden ajustarse incluyen cambiar la proporción relativa del catalizador en el proceso de polimerización (y opcionalmente ajustar sus velocidades de alimentación individuales para mantener una velocidad de producción de resina estacionaria o constante). Las concentraciones de reactivos en el reactor 120 pueden ajustarse cambiando la cantidad de líquido o gas que se retira o se purga del proceso, cambiando la cantidad y/o composición de un líquido recuperado y/o gas recuperado devuelto al proceso de polimerización, en donde el líquido recuperado o el gas recuperado pueden recuperarse del polímero descargado del proceso de polimerización. Otros parámetros de concentración que pueden ajustarse incluyen cambiar la temperatura de polimerización, cambiar la presión parcial de etileno en el proceso de polimerización, cambiar la proporción de etileno respecto del comonomero en el proceso de polimerización, cambiar la proporción del activador respecto del metal de transición en la secuencia de activación. Los parámetros dependientes del tiempo pueden ajustarse, como cambiar las velocidades de alimentación relativas de la suspensión o disolución, cambiar el tiempo de mezcla, la temperatura y/o el grado de mezcla de la suspensión y la disolución en línea, añadir diferentes tipos de compuestos activadores al proceso de polimerización, y añadir oxígeno o fluorobenceno u otro veneno catalítico al proceso de polimerización. Cualquier combinación de estos ajustes puede usarse para controlar las propiedades del producto polimérico final.

50 En una realización, la distribución de la composición del producto polimérico se mide a intervalos regulares y uno de los parámetros de proceso anteriores, como la temperatura, la velocidad de alimentación del compuesto catalizador, la proporción de los dos o más catalizadores entre sí, la proporción de comonomero respecto del monómero, la presión parcial del monómero, y/o la concentración de hidrógeno, se altera para llevar la composición al nivel deseado, si es necesario. La distribución de la composición puede realizarse mediante fraccionamiento por elución mediante aumento de la temperatura (TREF), o técnicas similares a TREF que miden la composición en función de la temperatura de elución.

55 En una realización, se mide una propiedad del producto polimérico en línea y en respuesta se altera la proporción de los catalizadores que se combinan. En una realización, la proporción molar del compuesto catalizador en la suspensión del componente catalizador respecto del compuesto catalizador en la disolución del componente catalizador, después de que la suspensión y la disolución se hayan mezclado para formar la composición catalizadora final, es 500:1 a 1:500, o 100:1 a 1:100, o 50:1 a 1:50, o 10:1 a 1:10, o 5:1 a 1:5. En otra realización, la proporción molar de un compuesto catalizador del Grupo 15 en la suspensión respecto de un compuesto catalizador de ligando de metalloceno en la disolución, después de que la suspensión y la disolución se hayan mezclado para formar la composición catalizadora, es 500:1, 100:1, 50:1, 10:1, 5:1, 1:5, 1:10, 1:100 o 1:500. La propiedad del producto medida puede incluir

el índice de flujo del producto polimérico, índice de fusión, densidad, MWD, contenido de comonomero, distribución de la composición y las combinaciones de los mismos. En otra realización, cuando se altera la proporción de los compuestos catalizadores, se altera la velocidad de introducción de la composición catalizadora al reactor, u otros parámetros del proceso, para mantener una velocidad de producción deseada.

- 5 Sin desear limitarse por ninguna teoría, se cree que los procesos descritos en la presente memoria inmovilizan el compuesto catalizador de la disolución en y sobre un soporte, preferiblemente un activador soportado. Las técnicas de inmovilización en línea descritas en la presente memoria dan como resultado preferiblemente un sistema catalizador soportado que, cuando se introduce en el reactor, proporciona propiedades de polímero adecuadas, con una morfología apropiada de partículas, densidad aparente o actividades catalíticas más altas, y sin la necesidad de
10 equipamiento adicional para introducir la disolución de compuesto catalizador en un reactor, particularmente un reactor en fase gaseosa o en fase de suspensión.

Proceso de polimerización

- 15 El sistema catalizador puede usarse para polimerizar una o más olefinas para proporcionar uno o más productos poliméricos a partir de las mismas. Se puede usar cualquier proceso de polimerización adecuado, que incluye, pero sin limitación, los procesos de polimerización a alta presión, disolución, suspensión y/o en fase gaseosa. En las realizaciones que usan otras técnicas además de la polimerización en fase gaseosa, pueden usarse modificaciones en un sistema de adición de catalizador que son similares a las discutidas con respecto a la Fig. 1. Por ejemplo, se puede usar un sistema de ajuste para alimentar el catalizador en un reactor de suspensión en bucle para la producción de un copolímero de polietileno.

- 20 Los términos "polietileno" y "copolímero de polietileno" se refieren a un polímero que tiene al menos un 50 %p de unidades derivadas de etileno. En diversas realizaciones, el polietileno puede tener al menos un 70 %p de unidades derivadas de etileno, al menos un 80 %p de unidades derivadas de etileno, al menos un 90 %p de unidades derivadas de etileno, al menos un 95 %p de unidades derivadas de etileno, o un 100 %p de unidades derivadas de etileno. El polietileno puede ser, por lo tanto, un homopolímero o un copolímero, lo que incluye un terpolímero, que tiene una o
25 más unidades monoméricas. Como se describe en la presente memoria, un polietileno puede incluir, por ejemplo, al menos una o más olefinas o comonomeros. Los comonomeros adecuados pueden contener de 3 a 16 átomos de carbono, de 3 a 12 átomos de carbono, de 4 a 10 átomos de carbono y de 4 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de comonomeros incluyen, entre otros, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metilpent-1-eno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno y similares. Además, se pueden añadir pequeñas cantidades de monómeros de dieno, tales como 1,7-octadieno, a la polimerización para ajustar las propiedades del polímero.
30

- Con referencia de nuevo a la Fig. 1, el reactor de lecho fluidizado 120 puede incluir una zona de reacción 130 y una zona de reducción de velocidad 132. La zona de reacción 130 puede incluir un lecho 134 que incluye las partículas de polímero en crecimiento, las partículas de polímero formadas y una pequeña cantidad de partículas de catalizador fluidificadas por el flujo continuo del monómero gaseoso y el diluyente para retirar el calor de polimerización a través
35 de la zona de reacción. Opcionalmente, algunos de los gases recirculados 124 se pueden enfriar y comprimir para formar líquidos que aumentan la capacidad de eliminación de calor de la corriente de gas circulante cuando se readmiten en la zona de reacción. Un caudal adecuado de gas puede determinarse fácilmente mediante experimentación. La reposición del monómero gaseoso en la corriente de gas circulante puede ser a una velocidad igual a la velocidad a la que el producto de polímero particulado y el monómero asociado con el mismo se extraen del
40 reactor, y la composición del gas que pasa a través del reactor se puede ajustar para mantener una composición gaseosa esencialmente en estado estacionario dentro de la zona de reacción. El gas que sale de la zona de reacción 130 se puede hacer pasar a la zona de reducción de velocidad 132 donde se retiran las partículas arrastradas, por ejemplo, disminuyendo la velocidad y devolviéndolas a la zona de reacción 130. Si se desea, las partículas arrastradas más finas y el polvo se pueden retirar en un sistema de separación 136, como un ciclón y/o filtro de finos. El gas 124 se puede hacer pasar a través de un intercambiador de calor 138 donde se puede retirar al menos una parte del calor de polimerización. El gas puede entonces comprimirse en un compresor 140 y regresar a la zona de reacción 130.
45

- La temperatura del reactor del proceso de lecho fluido puede ser superior a aproximadamente 30°C, aproximadamente 40°C, aproximadamente 50°C, aproximadamente 90°C, aproximadamente 100°C, aproximadamente 110°C, aproximadamente 120°C, aproximadamente 150°C, o superior. En general, la temperatura del reactor se opera a la
50 temperatura más alta posible teniendo en cuenta la temperatura de sinterización del producto polimérico dentro del reactor. Las temperaturas preferidas del reactor son de entre 70 y 95°C. Las temperaturas del reactor más preferidas son de entre 75 y 90°C. Por lo tanto, el límite superior de temperatura en una realización es la temperatura de fusión del copolímero de polietileno producido en el reactor. Sin embargo, las temperaturas más altas pueden dar como resultado MWD más estrechas, que pueden mejorarse mediante la adición de MCN u otros co-catalizadores, como se describe en la presente memoria.
55

- El gas hidrógeno puede usarse en la polimerización de olefinas para controlar las propiedades finales de la poliolefina. Usando ciertos sistemas catalizadores, el aumento de las concentraciones (presiones parciales) de hidrógeno puede aumentar el índice de flujo (FI) del copolímero de polietileno generado. El índice de flujo puede estar influenciado por la concentración de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno en la polimerización se puede expresar como una proporción
60 molar con respecto al monómero polimerizable total, por ejemplo, etileno, o una mezcla de etileno y hexeno o propileno.

- La cantidad de hidrógeno utilizada en el proceso de polimerización puede ser una cantidad necesaria para lograr el índice de flujo deseado de la resina de poliolefina final. Por ejemplo, la proporción molar de hidrógeno respecto del monómero total (H_2 :monómero) puede ser mayor de aproximadamente 0,0001, mayor de aproximadamente 0,0005 o mayor de aproximadamente 0,001. Además, la proporción molar de hidrógeno respecto del monómero total (H_2 :monómero) puede ser menor de aproximadamente 10, menor de aproximadamente 5, menor de aproximadamente 3 y menor de aproximadamente 0,10. Un intervalo deseable para la proporción molar de hidrógeno respecto del monómero puede incluir cualquier combinación de cualquier límite superior de proporción molar con cualquier límite inferior de proporción molar descritos en la presente memoria. Expresado de otra manera, la cantidad de hidrógeno en el reactor en cualquier momento puede oscilar hasta aproximadamente 5.000 ppm, hasta aproximadamente 4.000 ppm en otra realización, hasta aproximadamente 3.000 ppm, o entre aproximadamente 50 ppm y 5.000 ppm, o entre aproximadamente 50 ppm y 2.000 ppm en otra realización. La cantidad de hidrógeno en el reactor puede oscilar desde un mínimo de aproximadamente 1 ppm, aproximadamente 50 ppm o aproximadamente 100 ppm hasta un máximo de aproximadamente 400 ppm, aproximadamente 800 ppm, aproximadamente 1.000 ppm, aproximadamente 1.500 ppm o aproximadamente 2.000 ppm. Además, la proporción de hidrógeno respecto del monómero total (H_2 :monómero) puede ser aproximadamente 0,00001:1 a aproximadamente 2:1, aproximadamente 0,005:1 a aproximadamente 1,5:1, o aproximadamente 0,0001:1 a aproximadamente 1:1. La o las presiones del reactor en un proceso en fase gaseosa (ya sea en una sola etapa o en dos o más etapas) pueden variar de 690 kPa (100 psig) a 3.448 kPa (500 psig), en el intervalo de 1.379 kPa (200 psig) a 2.759 kPa (400 psig), o en el intervalo de 1.724 kPa (250 psig) a 2.414 kPa (350 psig).
- El reactor en fase gaseosa puede ser capaz de producir desde aproximadamente 10 kg de polímero por hora (25 lbs/h) hasta aproximadamente 90.900 kg/h (200.000 lb/h), o más, y más de aproximadamente 455 kg/h (1.000 lb/h), más de aproximadamente 4.540 kg/h (10.000 lb/h), más de aproximadamente 11.300 kg/h (25.000 lb/h), más de aproximadamente 15.900 kg/h (35.000 lb/h), y más de aproximadamente 22.700 kg/h (50.000 lbs/hr), y de aproximadamente 29.000 kg/hr (65.000 lbs/hr) a aproximadamente 45.500 kg/hr (100.000 lbs/hr).
- Como se señaló, también se puede usar en las realizaciones un proceso de polimerización en suspensión. Un proceso de polimerización en suspensión generalmente usa presiones en el intervalo de aproximadamente 101 kPa (1 atmósfera) a aproximadamente 5.070 kPa (50 atmósferas) o más, y temperaturas en el intervalo de aproximadamente 0°C a aproximadamente 120°C, y más particularmente de aproximadamente 30°C a aproximadamente 100°C. En una polimerización en suspensión, se puede formar una suspensión de polímero sólido particulado en un medio diluyente líquido de polimerización al que se puede añadir etileno, comonómeros e hidrógeno junto con el catalizador. La suspensión que incluye el diluyente se puede retirar de manera intermitente o continua del reactor donde los componentes volátiles se separan del polímero y se reciclan, opcionalmente después de una destilación, en el reactor. El diluyente líquido empleado en el medio de polimerización puede ser un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, un alcano ramificado. El medio empleado debe ser líquido en las condiciones de polimerización, y relativamente inerte. Cuando se usa un medio de propano, el proceso debe funcionar por encima de la temperatura y presión críticas del diluyente de reacción. En una realización, se puede emplear un medio de hexano, isopentano o isobutano. La suspensión puede circular en un sistema de bucle continuo.
- El producto de polietileno puede tener una proporción de índices de fusión (MIR o I_{21}/I_2) que varía de aproximadamente 5 a aproximadamente 300, o de aproximadamente 10 a menos de aproximadamente 150, o, en muchas realizaciones, de aproximadamente 15 a aproximadamente 50. El índice de flujo (FI, HLMI o I_{21}) se puede medir de acuerdo con la norma ASTM D1238 (190°C, 21,6 kg). El índice de fusión (MI, I_2) se puede medir de acuerdo con la norma ASTM D1238 (a 190°C, 2,16 kg de peso).
- La densidad se puede determinar de acuerdo con la norma ASTM D-792. La densidad se expresa en gramos por centímetro cúbico (g/cm^3), a menos que se indique lo contrario. El polietileno puede tener una densidad que oscila desde un mínimo de aproximadamente 0,89 g/cm^3 , aproximadamente 0,90 g/cm^3 , o aproximadamente 0,91 g/cm^3 hasta un máximo de aproximadamente 0,95 g/cm^3 , aproximadamente 0,96 g/cm^3 , o aproximadamente 0,97 g/cm^3 . El polietileno puede tener una densidad aparente, medida de acuerdo con el método B de la norma ASTM D1895, de aproximadamente 0,25 g/cm^3 a aproximadamente 0,5 g/cm^3 . Por ejemplo, la densidad aparente del polietileno puede variar desde un mínimo de aproximadamente 0,30 g/cm^3 , aproximadamente 0,32 g/cm^3 , o aproximadamente 0,33 g/cm^3 hasta un máximo de aproximadamente 0,40 g/cm^3 , aproximadamente 0,44 g/cm^3 , o aproximadamente 0,48 g/cm^3 .
- El polietileno puede ser adecuado para artículos tales como películas, fibras, telas no tejidas y/o tejidas, artículos extrudidos y/o artículos moldeados. Los ejemplos de películas incluyen películas sopladas o fundidas formadas por coextrusión o por laminación útiles como película retráctil, película adhesiva, película estirable, películas de sellado, películas orientadas, envoltorios para refrigerios, bolsas de alta resistencia, bolsas de supermercado, envoltorios de alimentos horneados y congelados, envoltorios médicos, revestimientos industriales, membranas, etc. en aplicaciones con y sin contacto con alimentos, películas y láminas agrícolas. Los ejemplos de fibras incluyen hilado por fusión, hilado en disolución y operaciones de fibra soplada por fusión para su uso en forma tejida o no tejida para producir filtros, telas de pañales, productos de higiene, prendas médicas, geotextiles, etc. Los ejemplos de artículos extrudidos incluyen tubos, tubos médicos, revestimientos de cables y alambres, tuberías, geomembranas y revestimientos de estanques. Los ejemplos de artículos moldeados incluyen construcciones de una o varias capas en forma de botellas, tanques, artículos huecos grandes, envases rígidos de alimentos y juguetes, etc.

Ejemplos

Para proporcionar una mejor comprensión de la discusión anterior, se proporcionan los siguientes ejemplos no limitantes. Todas las partes, proporciones y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

5 Como se describe en la presente memoria, el comonomero, como una alfa-olefina C₄-C₈, se añade a una reacción, junto con el monómero de etileno, para crear una ramificación de cadena corta (SCB) en los copolímeros de polietileno. Sin pretender limitarse por la teoría, el SCB puede hacer que una cadena larga de PE se libere de un cristalito y se incorpore en parte a otros cristalitos. En consecuencia, los polímeros que tienen SCB en las cadenas más largas pueden exhibir una mayor dureza.

10 Por el contrario, las ramificaciones de cadena larga (LCB) son puntos en los que dos cadenas de polímero pueden separarse de las cadenas de polímero individuales. La LCB puede mejorar la dureza, pero hace que el polímero sea más vulnerable a la orientación, lo que provoca una menor resistencia al desgarro en la dirección de extrusión.

15 Se puede añadir hidrógeno a las reacciones de polimerización para controlar el peso molecular. El hidrógeno actúa como agente de terminación de la cadena, reemplazando esencialmente una molécula de monómero o comonomero en la reacción. Esto detiene la formación de una cadena polimérica actual y permite que comience una nueva cadena polimérica.

Incorporación de comonomero al sistema catalizador frente a un control de MWD, resultados de un reactor en fase gaseosa de 15,24 cm

Experimentos de polimerización en un reactor en fase gaseosa de 15,24 cm de diámetro

20 Los catalizadores A-J mostrados en la Tabla 1 se prepararon como se describe en la presente memoria. Todos los catalizadores preparados se seleccionaron en un reactor de lecho fluidizado equipado con dispositivos para el control de la temperatura, la alimentación de catalizador o equipo de inyección, analizador de cromatografía de gases (GC) para monitorear y controlar las alimentaciones de gas de monómero y comonomero y equipos para el muestreo y la recolección de polímeros. El reactor constaba de una sección de lecho de 15,24 cm (6 pulgadas) de diámetro que aumentaba hasta 25,4 cm (10 pulgadas) en la parte superior del reactor. El gas entra a través de una placa distribuidora perforada que permite la fluidización del contenido del lecho, y la muestra de polímero se descarga en la parte superior del reactor. El comonomero en las polimerizaciones de ejemplo de la presente memoria es 1-hexeno. Los parámetros de polimerización se resumen en la Tabla 1 a continuación y se representan en las Figs. 2 y 3.

30 El lecho de reacción de las partículas de polímero en crecimiento se mantuvo en un estado fluidizado haciendo fluir continuamente la alimentación de reposición y reciclando el gas a través de la zona de reacción a una velocidad de gas superficial de 0,3 a 0,6 m/seg (1-2 pies/seg). El reactor se hizo funcionar a una temperatura de 79°C (175 °F) y una presión total de 2274 kPa (300 psig) incluyendo un 35 %p de etileno.

Tabla 1: Experimentos de polimerización en un reactor en fase gaseosa de 15,24 cm de diámetro

	Metaloceno	Proporción de alimentación C ₆ /C ₂ (g/g)	[H ₂]/C ₂ (ppm/%mol)	C ₆ /C ₂ (mol/mol)	Densidad (g/mL)	MI = I ₂ (g/10 min)	MIR (I ₂ /I ₂)
A	(CpMe ₅)(1-MeInd) ZrCl ₂	0,096	0,4	0,038	0,928	1,84	18,5
B	(1-EtInd) ₂ ZrCl ₂	0,115	0,7	0,036	0,923	2,58	17,2
C	(Me ₄ Cp) ₁ -MeIndZrCl ₂	0,104	0,7	0,036	0,922	1,05	20,5
D	(1-MeInd) ₂ ZrCl ₂	0,132	1,2	0,044	0,92	1,62	18,3
E	(Me ₄ Cp)(1,3-Me ₂ Ind)ZrCl ₂	0,151	1,7	0,07	0,921	1,19	20,1
F	(1-Bu, 3-MeCp)ZrCl ₂	0,086	3,3	0,019	0,917	1,1	17,4
G	(Me ₄ PrCp)MeCpZrCl ₂	0,094	3,4	0,031	0,918	1,1	18,5
H	(Me ₄ Cp)PrCpZrCl ₂	0,083	3,0	0,022	0,919	0,95	18,6
I	(PrCp) ₂ HfF ₂	0,078	4,8	0,009	0,917	0,79	21,8
J	(CH ₂) ₃ Si(CpMe ₄)CpZrCl ₂	0,083	23,4	0,011	0,92	0,66	90,3

35 La Fig. 2 es un gráfico 200 de varios polímeros que se prepararon para probar las capacidades relativas de varios catalizadores de metalloceno para preparar una resina que tiene un índice de fusión (MI) de aproximadamente 1 y una densidad (D) de aproximadamente 0,92. Las polimerizaciones se realizaron en el reactor en fase gaseosa continuo (LGPR) de 15,24 cm de diámetro descrito en la presente memoria. El eje izquierdo 202 representa las proporciones de fase gaseosa de hidrógeno respecto del monómero de etileno (H₂/C₂) utilizadas para lograr las propiedades objetivo, en unidades de partes por millón (mol) de H₂ por %mol de C₂ (ppm/%mol). El eje derecho 204 representa la

proporción de comonomero respecto de etileno (C_6/C_2) usada para lograr las propiedades objetivo, en unidades de mol por mol.

La comparación de los niveles de C_6/C_2 utilizados para alcanzar los objetivos de las propiedades indica las capacidades relativas de los catalizadores de incorporar el comonomero. Por ejemplo, la comparación del nivel de C_6/C_2 206 para $(1-EtInd)_2ZrCl_2$ (B) respecto del nivel de C_6/C_2 208 para $(PrCp)_2HfF_2$ (I) da una proporción de aproximadamente 36/9, o aproximadamente cuatro. Esto indica que para una proporción de gases C_6/C_2 concreta, un polímero preparado con $(PrCp)_2HfF_2$ tendrá aproximadamente cuatro veces la ramificación de cadena corta (SCB) de un polímero preparado mediante el uso de $(1-EtInd)_2ZrCl_2$. Estos datos son útiles para controlar las distribuciones de la composición de los polímeros producidos como mezclas in situ utilizando mezclas de catalizadores, por ejemplo, como catalizadores co-soportados en un único soporte. Los datos también son útiles para determinar qué catalizadores deberían combinarse para tener una distribución de composición que contenga componentes ricos en comonomero (baja densidad) y componentes pobres en comonomero (alta densidad).

Los efectos de las proporciones de gases en estado estacionario para H_2/C_2 (ppm/mol) 202 se muestran mediante las barras. Los niveles de estas barras indican aproximadamente las capacidades relativas de peso molecular de los catalizadores. Por ejemplo, $(CH_2)_3Si(CpMe_4)CpZrCl_2$ (J) requiere una proporción de H_2/C_2 210 de aproximadamente 23,4 ppm/mol para lograr un índice de fusión objetivo de aproximadamente uno, y $(CpMe_5)(1-MeInd)ZrCl_2$ (A) requiere una proporción de H_2/C_2 212 de aproximadamente 0,4 ppm/mol para lograr el mismo índice de fusión objetivo. Estos resultados indican que $(CH_2)_3Si(CpMe_4)CpZrCl_2$ (J) produce un polímero de Mw más alto que $(CpMe_5)(1-MeInd)ZrCl_2$ (A) con la misma proporción de H_2/C_2 . En este ejemplo, los datos son aproximados, ya que el cambio en Mw no se mide en función de H_2/C_2 .

La Fig. 3 es un gráfico 300 de la serie de polímeros de la Fig. 2, que muestra la proporción de índices de fusión (MIR) de la serie de polímeros producidos mediante diferentes catalizadores de metaloceno (MCN). Como se usan en la presente memoria, los términos proporción de índices de fusión (MIR), proporción de flujo de fusión (MFR) e " I_{21}/I_2 " se refieren indistintamente a la proporción del índice de flujo ("FI" o " I_{21} ") respecto del índice de fusión ("MI" o " I_2 "). El MI (I_2) se puede medir de acuerdo con la norma ASTM D1238 (a 190°C, 2,16 kg de peso). El FI (I_{21}) se puede medir de acuerdo con la norma ASTM D1238 (a 190°C, 21,6 kg de peso). Los elementos numerados de forma similar son como se describen con respecto a la Fig. 2. En este gráfico 300, el eje izquierdo 302 representa la MIR. El MIR (que también se puede denominar proporción de flujos de fusión o MFR) es la proporción de los índices de fusión I_{21} e I_2 , y puede indicar la presencia de ramificación de cadena larga. Para las resinas lineales, sin LCB, la proporción es de aproximadamente 25 o menos. Los valores más altos de MIR pueden indicar la presencia de LCB, que puede ser perjudicial para las propiedades de la película, como se indicó anteriormente. La proporción MIR más alta 304 fue para $(CH_2)_3Si(CpMe_4)CpZrCl_2$ (J), que indica que el polímero producido por este catalizador tiene la mayor cantidad de LCB. En contraste, la mezcla de resinas con los dos catalizadores diferentes forma un producto final que tendrá un MIR más alto.

Usando los resultados mostrados en las Figs. 2 y 3, se seleccionaron cinco catalizadores para determinar la dependencia del peso molecular medio en peso (Mw) respecto de la proporción de H_2 . Estos catalizadores incluyeron tres catalizadores que generan polietileno de menor peso molecular $(CpMe_5)(1-MeInd)ZrCl_2$ (A) 306, $(1-EtInd)_2ZrCl_2$ (B) 308 y $(Me_4Cp)(1,3-Me_2Ind)ZrCl_2$ (E) 310. Los catalizadores también incluyeron un catalizador que genera un polietileno de Mw medio, $(PrCp)_2HfF_2$ (I) 312. La Tabla 2 contiene datos sobre la dependencia del Mw respecto del nivel de H_2/C_2 .

Tabla 2. Mw frente al nivel de H_2/C_2 para MCN seleccionados

Ensayo nº	Catalizador	H_2/C_2 (ppm/mol)	Mw	Mw/Mn	1/Mw
1	$(CpMe_5)1-MeIndZrCl_2$	0,2	186.862	3,27	5,3515E-06
2	$(CpMe_5)1-MeIndZrCl_2$	4,3	60.228	4,65	1,6604E-05
3	$(CpMe_5)1-MeIndZrCl_2$	6,3	48.140	5,58	2,0773E-05
4	$(1-EtInd)_2ZrCl_2$	0,5	125.656	3,18	7,9582E-06
5	$(1-EtInd)_2ZrCl_2$	4,2	47.275	4,34	2,1153E-05
6	$(Me_4Cp)(1,3-Me_2Ind)ZrCl_2$	0,3	167.546	4,31	5,9685E-06
7	$(Me_4Cp)(1,3-Me_2Ind)ZrCl_2$	4,3	72.602	3,85	1,3774E-05
8	$(PrCp)_2HfF_2$	2,0	193.086	2,82	5,1790E-06
9	$(PrCp)_2HfF_2$	4,8	132.536	2,81	7,5451E-06
10	$(PrCp)_2HfF_2$	10,2	63.030	2,98	1,5865E-05

Estos resultados se usaron para generar una serie de gráficos que se pueden usar para determinar la sensibilidad del Mw a las proporciones de H_2/C_2 . La Tabla 3 indica la pendiente y las intersecciones de los gráficos del recíproco. Los

catalizadores de Mw más bajos tuvieron pendientes más grandes, lo que indica una mayor influencia de las proporciones de H₂/C₂ sobre el Mw. El segundo catalizador, (1-EtInd)₂ZrMe₂, tuvo la mayor dependencia del Mw en la proporción de H₂/C₂. Las pendientes pueden usarse para seleccionar los catalizadores que tienen respuestas ampliamente divergentes al hidrógeno.

- 5 Los datos presentados en las Figs. 2 y 3 y en las Tablas 2 y 3 indican que una combinación de (1-EtInd)₂ZrCl₂ (B) y (PrCp)₂HfF₂ (I) dará un polímero con amplias MWD y SCBD sin LCB. Como se muestra en la gráfica 300 en la Fig. 3, las resinas producidas con estos dos catalizadores tienen una MIR cerca de 20 y, por lo tanto, están esencialmente libres de LCB. La información de las tablas 2 y 3 indica que (1-EtInd)₂ZrCl₂ tiene aproximadamente un tercio del Mw que (PrCp)₂HfF₂ a aproximadamente 4,2 ppm/mol de H₂/C₂. La información del gráfico 200 que se muestra en la Fig. 2 indica que (1-EtInd)₂ZrCl₂ tiene aproximadamente un cuarto de SCB que (PrCp)₂HfF₂ en condiciones comparables.

Tabla 3. Pendiente e intersección para gráficos de H₂/C₂ frente a 1/Mw para MCNs seleccionados

	Catalizador	Pendiente	Intersección
1	(CpMe ₅)1-MeIndZrCl ₂	2,576E-06	4,932E-06
2	(1-EtInd) ₂ ZrCl ₂	3,533E-06	6,245E-06
3	(Me ₄ Cp)(1,3-Me ₂ Ind) ZrCl ₂	1,945E-06	5,436E-06
4	(PrCp) ₂ HfF ₂	1,342E-06	1,929E-06

- 15 Las ecuaciones de la Tabla 3 se pueden usar para predecir las cantidades de (1-EtInd)₂ZrCl₂ necesarias en combinación con el catalizador (PrCp)₂HfF₂ para producir una resina total con un Mw de 100 Kg/mol a cuatro niveles diferentes de H₂. Estos valores pueden usarse para establecer puntos de control iniciales, por ejemplo, si se usa (PrCp)₂HfF₂ como componente catalizador soportado, y (1-EtInd)₂ZrCl₂ es un componente catalizador en disolución, que se añadirá como catalizador de ajuste. En esta realización, la cantidad de catalizador de (1-EtInd)₂ZrCl₂ que se añade puede controlarse para alcanzar el Mw y otros objetivos de rendimiento. Los resultados para varias combinaciones se muestran en la Tabla 4.

20 Tabla 4: Mw de (1-EtInd)₂ZrCl₂ (lmw) y (PrCp)₂HfF₂ (hmw) en función de H₂/C₂ y la fracción de polímero de bajo Mw (F lmw) necesaria para obtener un Mw total de 100 Kg/mol

H ₂ /C ₂	lmw	hmw/lmw	hmw	F lmw
4	49072	2,8	137020	0,42
4,5	45157	2,8	125480	0,32
5	41821	2,8	115733	0,21
5,5	38944	2,8	107391	0,11

Ensayos en planta piloto utilizando una alimentación de ajuste

- 25 El uso de una alimentación de ajuste de catalizador para controlar el peso molecular y la distribución del peso molecular se ensayó en una planta piloto, con los resultados detallados en la Tabla 5. En la Tabla 5, el tipo de catalizador corresponde a las estructuras de catalizador numeradas que se muestran en la descripción detallada. Cinco de los ensayos de catalizadores (A-E) fueron ensayos de control sin el uso de un catalizador de ajuste.

Tabla 5: Resultados del reactor de planta piloto de 33,66 cm mediante el uso de una adición de ajuste.

Ensayo n°	Tipo de catalizador	Forma del catalizador - seco/suspensión	Soporte de catalizador	Proporción molar del catalizador Al/Hf	Tipo de catalizador de ajuste	Proporción de conc. de H ₂ /C ₂ (ppm/%m)	Proporción de conc. de C ₆ /C ₂ (m/m)	Índice de fusión (dg/min)	Índice de fusión de alta carga (dg/min)	MIR (HLM/MI)	Densidad (g/cc)	Prod. cat.
A	III	Seco		98,6	Ninguno	6,03	0,016352	1,21	41,8	34	0,9180	13.239
B	III	Seco		98,6	Ninguno	5,81	0,014848	1,45	32,8	23	0,9168	13.071
C	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	Ninguno	4,65	0,01527	0,73	18,2	25,0	0,9201	7.801
1	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	Ninguno	3,87	0,01539	0,49	11,7	23,9	0,9194	7.373
2	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	IV-A, IV-B	3,79	0,01835	1,68	83,2	49,4	0,9340	9.956
3	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	IV-A, IV-B	3,78	0,01729	1,01	37,0	36,6	0,9281	8.300
4	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	IV-C	3,81	0,01742	1,23	35,9	29,1	0,9274	8.233
5	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	IV-C	3,80	0,01823	1,72	57,0	33,1	0,9315	8.767
6	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	IV-D	3,83	0,01614	0,914	21,3	23,3	0,9221	8.267
7	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	IV-D	3,79	0,01709	1,090	27,8	25,5	0,9238	7.680
8	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	V-A	3,80	0,01595	0,602	14,6	24,3	0,9201	8.178
9	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	V-A	3,79	0,01724	0,702	19,0	27,1	0,9234	7.233
D	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	Ninguno	24,98	0,00364	640	6866	10,7	0,9546	6.222
E	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	Ninguno	20,04	0,00388	399	6443	16,1	0,9543	7.726
10	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	V-B	20,01	0,00409	86,3	2924	33,9	0,9501	3.988
11	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	V-B	20,12	0,01386	28,2	1325	47,0	0,9406	3.903
12	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	IV-A, IV-B	3,60	0,01692	0,401	13,4	33,5	0,9232	11.076
13	III	Suspensión	Secado por pulverización	234	IV-A, IV-B	3,81	0,01953	0,287	10,8	37,8	0,9206	11.200

Control de la distribución de peso molecular y la distribución de la composición utilizando catalizadores co-soportados en combinación con $(\text{CpPr})_2\text{HfF}_2$.

Los ensayos se realizaron mediante el uso de un catalizador primario que incluyó $(\text{CpPr})_2\text{HfMe}_2$ (HfP, estructura III). HfP es capaz de polimerizar etileno y mezclas de etileno y comonómeros en presencia de un activador y un soporte, un co-catalizador, o ambos. El activador y el soporte pueden ser iguales o diferentes. Se pueden usar múltiples activadores, soportes y/o co-catalizadores simultáneamente. Se pueden añadir co-catalizadores para modificar cualquiera de los ingredientes. El catalizador descrito, HfP, el activador, los soportes y/o los co-catalizadores se refieren a los compuestos propiamente dichos y también a las disoluciones de estos compuestos en disolventes de hidrocarburos.

5 Para su uso como co-catalizadores, especialmente en sistemas de ajuste, los catalizadores deben ser solubles en disolventes de alcanos como hexano, disolventes parafínicos y aceite mineral. La solubilidad puede ser mayor del 0,0001 %p, mayor del 0,01 %p, mayor del 1 %p, o mayor del 2%. El tolueno también se puede usar como disolvente, ya que el catalizador puede ser más soluble en un disolvente aromático.

15 Como se describe en la presente memoria, se hizo reaccionar una combinación de HfP, un activador (MAO) y un soporte (sílice) con catalizadores de ajuste en disolventes de hidrocarburos para producir un catalizador de polimerización con un comportamiento de polimerización diferente al esperado de la combinación de los componentes individuales. Más específicamente, la distribución de peso molecular para un polímero generado mediante los co-catalizadores co-soportados es más amplia que la que se puede lograr mediante mezclas de polímeros formados a partir de los catalizadores como componentes individuales. Este cambio en el comportamiento de polimerización se ejemplifica mediante los cambios en la MWD, la CD o MWD y CD de los polímeros formados mediante la mezcla de HfP y los co-catalizadores seleccionados. Por lo tanto, la combinación de catalizadores, HfP, activador y opcionalmente un soporte, co-catalizadores adicionales, o ambos, en disolventes de hidrocarburos en un mezclador en línea inmediatamente antes de un reactor de polimerización produce un nuevo catalizador de polimerización.

25 Se puede usar cualquier secuencia de la combinación de catalizadores, HfP, activador y opcionalmente un soporte, co-catalizadores adicionales, o ambos, en disolventes de hidrocarburos. Por ejemplo, los catalizadores pueden añadirse a una mezcla que incluye HfP, activador y opcionalmente un soporte, co-catalizadores adicionales, o ambos. Además, se pueden añadir catalizadores y co-catalizadores a una mezcla de {HfP, activador y opcionalmente un soporte}. Además, se pueden añadir catalizadores y HfP a una mezcla que incluye {activador y opcionalmente un soporte y co-catalizadores}.

30 Es deseable combinar los catalizadores, HfP, el activador y opcionalmente un soporte, co-catalizadores adicionales o ambos, en disolventes de hidrocarburos y después obtener un catalizador seco a partir de la mezcla. Esta mezcla seca puede alimentarse directamente, o como una suspensión, en un reactor de polimerización.

35 El cambio en la MWD y la CD al usar los catalizadores y HfP se puede controlar cambiando la proporción de los catalizadores respecto de HfP. Cuando no se emplean catalizadores, la MWD y la CD son las de HfP. Cuando se emplean catalizadores individuales, la MWD y la CD son las generadas por los propios catalizadores. Cambiar la proporción de los catalizadores cambia la MWD y la CD original. La proporción se puede cambiar para seleccionar como objetivo MWD y CD específicas.

40 Se pueden elegir los catalizadores para controlar el cambio de MWD o CD del polímero formado. El empleo de catalizadores que producen polímeros de peso molecular menor o mayor que HfP ampliará la distribución de peso molecular. La respuesta de los Mw de los polímeros producidos a partir de los componentes individuales frente a H_2/C_2 puede usarse como una guía para la selección. Por ejemplo, un catalizador que tenga menos respuesta al hidrógeno que HfP producirá un Mw más alto que un polímero producido mediante HfP por sí solo, como se muestra en la Fig. 2. Además, un catalizador que tenga una respuesta al hidrógeno más alta que HfP, en una combinación con HfP, produce un Mw más bajo que HfP por sí solo.

45 Además de seleccionar los catalizadores para ampliar la MWD, los catalizadores se pueden seleccionar para cambiar la distribución de la composición. Por ejemplo, el empleo de catalizadores que incorporan menos o más comonómero que HfP ampliará la distribución de la composición. Una guía aproximada de este efecto, como se discute más adelante, es la proporción relativa de gas C_6/C_2 requerida para preparar una resina de D aproximadamente 0,92 a partir de diferentes catalizadores. Esos catalizadores que dan mayores diferencias en las proporciones de gas C_6/C_2 a partir de HfP ampliarán más la CD. Las distribuciones de peso molecular también se pueden cambiar empleando un catalizador que produce una MWD diferente, pero un peso molecular medio similar al de HfP.

55 La combinación de catalizadores con HfP puede producir una MWD que es mayor de lo esperado a partir de la combinación teórica de los catalizadores individuales. Los materiales deseables basados en un catalizador a base de HfP se producen cuando el Mw y las capacidades de incorporación de comonómero de los catalizadores son superiores a HfP. De manera similar, también se forman materiales deseables cuando el Mw y las capacidades de incorporación de comonómero de los catalizadores son inferiores a HfP. Además, se producen materiales deseables cuando el Mw es similar y las capacidades de incorporación de comonómero de los catalizadores son inferiores a HfP.

Producción de un catalizador de polimerización co-soportado

La Fig. 4 es un diagrama de flujo de un método 400 para producir un catalizador de polimerización co-soportado. El método 400 comienza en el bloque 402 con la generación de un gráfico de la proporción de hidrógeno/etileno frente al recíproco del peso molecular de un polímero generado mediante cada uno de varios catalizadores. Como se discute en la presente memoria, la pendiente de cada gráfico indica la respuesta del catalizador correspondiente a un nivel de hidrógeno.

En el bloque 404, se determina un valor para la proporción de comonomero/etileno para cada uno de los catalizadores que se pueden usar para lograr una densidad objetivo única, como 0,92. El valor de la proporción utilizada para lograr la densidad objetivo indica la capacidad del catalizador de incorporar el comonomero. En el bloque 406, se selecciona un primer catalizador para el catalizador de polimerización co-soportado. Por ejemplo, el primer catalizador puede ser un catalizador comercial comúnmente usado, o puede seleccionarse para que tenga una capacidad baja o alta de incorporar el comonomero y una respuesta alta o baja al hidrógeno.

En el bloque 408, se selecciona un segundo catalizador para el catalizador de polimerización co-soportado. El segundo catalizador puede seleccionarse para que tenga una pendiente del gráfico para la proporción de hidrógeno/etileno frente al recíproco del peso molecular que es al menos aproximadamente 1,5 veces mayor que la pendiente del gráfico para el primer catalizador. Además, el segundo catalizador puede seleccionarse para que tenga un valor para la proporción de comonomero/etileno que sea menor de aproximadamente 0,5 que la proporción de comonomero/etileno del primer catalizador. En el bloque 410, el primer catalizador y el segundo catalizador pueden estar soportados conjuntamente en un único soporte para crear el catalizador de polimerización co-soportado, por ejemplo, mediante el uso de las técnicas de ajuste descritas en la presente memoria, entre otras.

Selección de una mezcla de catalizadores para un tipo de producto particular

Las técnicas descritas en la presente memoria se pueden usar para seleccionar una mezcla de al menos dos catalizadores para generar un polímero que mantenga un índice de polidispersidad de mezcla (bPDI) consistente, ya que el índice de fusión se ajusta para que coincida con un proceso de fabricación particular, como película soplada, moldeo rotacional, y moldeo por inyección, entre otros. Por ejemplo, un polímero que tiene un índice de fusión de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,0 puede funcionar bien en una película soplada, mientras que un polímero para moldeo rotacional puede funcionar bien a un índice de fusión de aproximadamente 2 a aproximadamente 7. De manera similar, un polímero con un índice de fusión de aproximadamente 20 a aproximadamente 100 puede funcionar bien para el moldeo por inyección. Además, las técnicas pueden permitir seleccionar catalizadores y condiciones que permitan el ajuste del bPDI mientras se mantiene un flujo de fusión consistente.

Los métodos permiten la predicción del bPDI de un polímero formado mediante un catalizador mixto a partir de las respuestas de hidrógeno de los catalizadores componentes, e identificar los catalizadores para productos basándose en un análisis de pares de catalizadores hipotéticos. Además, se puede construir un diagrama completo de bPDI para facilitar el diseño del producto en una gama de aplicaciones para un par de catalizadores concretos.

Se pueden considerar varios supuestos y condiciones para la técnica de selección. Por ejemplo, en una mezcla de catalizadores teóricamente ideal, los componentes catalizadores individuales pueden comportarse independientemente en la mezcla. Además, para cada componente, el PDI y la productividad pueden permanecer iguales a lo largo de un intervalo de H_2/C_2 completo (denominado respuesta de hidrógeno en la presente memoria). Finalmente, en las técnicas descritas, se puede suponer que otros factores que pueden influir en el comportamiento del catalizador, como la respuesta del comonomero, entre otros, no influyen significativamente en la respuesta de hidrógeno.

La respuesta de hidrógeno para un catalizador particular puede determinarse midiendo el peso molecular medio en peso (M_w) de un polímero generado mediante el catalizador a varias proporciones de H_2/C_2 , por ejemplo, mediante cromatografía de permeación en gel, dispersión de luz u otras técnicas relacionadas. Los resultados se pueden usar para calcular un ajuste lineal para la fórmula de la Ec. 1.

$$1/M_w = \text{Intersección} + \text{Pendiente} * (H_2/C_2) \quad \text{Ec. 1}$$

Para las predicciones de mezclas, la proporción de H_2/C_2 se expresa en las mismas unidades, por ejemplo, ppm/%mol, como se usa en los procesos de polimerización. La Ec. 1 se puede usar para predecir un M_w para el catalizador a una proporción de H_2/C_2 seleccionada, generalmente, siempre que los datos recopilados para el ajuste lineal incluyan la proporción de H_2/C_2 deseada. Se puede repetir el mismo proceso para el segundo catalizador usado en la mezcla. Aunque esta discusión se centrará en dos catalizadores, como ejemplo del procedimiento, puede entenderse que las técnicas pueden ampliarse a cualquier número de catalizadores en la mezcla.

Mientras se modela la respuesta de hidrógeno, el índice de polidispersidad para cada polímero utilizado en la mezcla se puede medir en los mismos puntos utilizados para la Ec. 1. Si un único catalizador que se está evaluando para su uso en una mezcla de catalizadores genera un polímero con una distribución de peso molecular multimodal, la distribución puede tener que descomponerse en múltiples poblaciones y usarse como componentes individuales para

formar la mezcla final. La Ec. 2 es una regla de mezcla teórica para el Mw de una combinación a partir de sus componentes.

$$b_{mw} = F_{hmw} * h_{mw} + F_{lmw} * l_{mw} \quad \text{Ec. 2}$$

5 En la Ec. 2, b_{mw} es el peso molecular de la mezcla, por ejemplo, el peso molecular unimodal efectivo de un polímero generado mediante el catalizador, o la mezcla de catalizadores. F_{hmw} es la fracción en peso del componente de alto peso molecular y h_{mw} es el peso molecular del componente de alto peso molecular. De manera similar, F_{lmw} es la fracción en peso del componente de bajo peso molecular y l_{mw} es el peso molecular del componente de bajo peso molecular. Aunque el cálculo del peso molecular efectivo se realiza para un catalizador bimodal, se pueden realizar cálculos similares para una distribución multimodal o una distribución de peso molecular amplia para un catalizador. 10 Además, la Ec. 2 se puede usar para determinar un peso molecular efectivo de la mezcla (b_{mw}) para un polímero generado mediante la mezcla final de dos o más catalizadores.

Una vez que se determina la respuesta de hidrógeno de los componentes catalizadores básicos, se calcula una curva de bPDI frente al Mw utilizando la relación de la Ec. 3)

$$bPDI = [F_{lmw} + F_{hmw} * (h_{mw}/l_{mw})] * [F_{lmw} * IPDI + F_{hmw} * hPDI * (l_{mw}/h_{mw})] \quad \text{Ec. 3}$$

15 Como en la Ec. 2, en la Ec. 3, F_{lmw} es una fracción en peso de un componente polimérico de bajo peso molecular y F_{hmw} es una fracción en peso de un componente polimérico de alto peso molecular. En este caso, sin embargo, cada uno de los componentes puede ser el peso molecular efectivo del polímero, por ejemplo, generado mediante un catalizador unimodal equivalente.

20 F_{lmw} y F_{hmw} se calculan a partir de la cantidad de polímero generado mediante el primer catalizador a cada proporción de hidrógeno respecto de etileno y la cantidad de polímero generado mediante el segundo catalizador a cada proporción de hidrógeno respecto de etileno. En una realización, la productividad de los catalizadores no se tiene en cuenta, y las cantidades de los catalizadores se usan como indicadores de la cantidad de polímero para determinar la proporción.

25 El término l_{mw} es el peso molecular medio en peso del componente polimérico de bajo peso molecular, por ejemplo, generado mediante uno de los catalizadores, y h_{mw} es el peso molecular medio en peso del componente polimérico de alto peso molecular, por ejemplo, generado mediante otro catalizador. El l_{mw} y el h_{mw} pueden calcularse a partir de la relación del peso molecular con la proporción de hidrógeno respecto de etileno, por ejemplo, la respuesta de hidrógeno para cada catalizador que se modela en la Ec. 1. Si bien las polidispersidades no tienen que tenerse en cuenta en la Ec. 2, afectarán a las propiedades finales del polímero, y son parte de la Ec. 3. El término IPDI es la polidispersidad del componente polimérico de bajo peso molecular, y hPDI es la polidispersidad del componente polimérico de alto peso molecular. El IPDI y el hPDI pueden medirse para cada polímero y, en una realización, se supone que son valores constantes. 30

35 El uso de las técnicas anteriores puede demostrarse mediante el uso de polímeros generados mediante dos catalizadores hipotéticos descritos en la presente memoria, Hipo-H e Hipo-L. El catalizador Hipo-H produce un componente polimérico de mayor peso molecular mientras que el Hipo-L produce un componente polimérico de menor peso molecular. Las respuestas de hidrógeno de los dos catalizadores se representaron respecto de la Ec. 1 mediante el uso de las técnicas descritas en la presente memoria, dando los resultados mostrados en la Tabla 6. Como se discutió en las secciones posteriores, la proporción de intersección y la proporción de pendiente entre los dos componentes catalizadores también desempeñan un papel crucial para la selección del par de catalizadores. Estas dos proporciones se definen en las Ec. 4 y 5. 40

Proporción b = intersección de Hipo-L / intersección de Hipo-H Ec. 4

Proporción m = pendiente de Hipo-L / pendiente de Hipo-H Ec. 5

Tabla 6: Parámetros lineales para la Ec. 1 para Hipo-H e Hipo-L

Catalizador	b (intersección)	m (pendiente)	cPDI
Hipo-H	1,00E-06	1,00E-06	3,0
Hipo-L	5,00E-06	5,00E-06	3,0
Proporción b o Proporción m (Hipo-L/Hipo-H)	5,0	5,0	

45 En un primer ejemplo, se selecciona una proporción de catalizadores de 50/50, y se supone que la proporción de catalizadores predice la fracción en peso de cada polímero formado por un catalizador de la mezcla. La proporción de hidrógeno respecto de etileno se puede ajustar para alcanzar los objetivos de índice de fusión particulares para las diferentes aplicaciones, manteniendo el bPDI en el mismo valor, como se muestra en la Tabla 7. Las aplicaciones son

película soplada (BF), moldeo rotacional (RM) y moldeo por inyección (IM). Si bien estas aplicaciones se usan como ejemplos, las mezclas de catalizadores pueden seleccionarse para cualquier variedad de otras aplicaciones mediante el uso de las presentes técnicas, tales como el moldeo por soplado o la formación de láminas, entre otras.

Tabla 7: Misma proporción de catalizadores, ajuste de hidrógeno para alcanzar diferentes objetivos de MI

Aplicación	H2/C2 (ppm/%mol)	Fhmw	Flmw	hmw (/1000)	lmw (/1000)	bmw (/1000)	hmw/lmw	bPDI
BF 0,5MI	3,90	0,50	0,50	204,0	40,8	122,4	5,00	5,40
BF 1,0 MI	5,00	0,50	0,50	166,7	33,3	100,0	5,00	5,40
RM 2 MI	6,06	0,50	0,50	141,7	28,3	85,0	5,00	5,40
RM 7 MI	8,84	0,50	0,50	101,7	20,3	61,0	5,00	5,40
IM 20 MI	12,04	0,50	0,50	76,7	15,3	46,0	5,00	5,40
IM 50MI	15,67	0,50	0,50	60,0	12,0	36,0	5,00	5,40
IM 100 MI	19,00	0,50	0,50	50,0	10,0	30,0	5,00	5,40

5

Como ejemplo adicional, la Tabla 8 muestra los resultados que pueden obtenerse generando un diagrama de las curvas de bPDI a un único índice de fusión, por ejemplo, para una sola aplicación, tal como una película soplada (BF). En este caso, se ajusta la proporción del catalizador, mientras que la proporción de hidrógeno respecto de etileno se establece para mantener el índice de fusión en 1.

10 Tabla 8: Ajuste de la proporción de catalizadores, ajuste de hidrógeno para mantener el MI constante

Aplicación	H2/C2 (ppm/mol%)	Fhmw	Flmw	hmw (/1000)	lmw (/1000)	bmw (/1000)	hmw/lmw	bPDI
BF 1,0 MI	1,00	0,00	1,00		100,0	100	5,00	3,00
BF 1,0 MI	3,00	0,25	0,75	250,0	50,0	100	5,00	4,80
BF 1,0 MI	5,00	0,50	0,50	166,7	33,3	100	5,00	5,40
BF 1,0 MI	7,00	0,75	0,25	125,0	25,0	100	5,00	4,80
BF 1,0 MI	9,00	1,00	0,00	100,0		100	5,00	3,00

15

Las técnicas pueden usarse para generar un diagrama del comportamiento del catalizador tanto para sistemas catalizadores reales como para sistemas catalizadores hipotéticos, por ejemplo, para determinar las características de los sistemas catalizadores necesarios para un polímero ideal. Las Figs. 5, 6 y 7 son gráficos de tres ejemplos hipotéticos, A, B y C. Como se muestra en la Tabla 9, los catalizadores de alto peso molecular en los tres ejemplos (es decir, A1, B1 y C1) son idénticos, tienen una intersección de $1,0E-06$ y una pendiente de $1,0E-06$ según lo determinado mediante el ajuste lineal de la Ec. 1. Los catalizadores de bajo peso molecular (es decir, A2, B2 y C2), por otro lado, están diseñados de tal manera que; la proporción de la intersección y la proporción de la pendiente dentro de cada par varía en 10:1, 1:10 y 10:10 para los ejemplos A, B y C, respectivamente. En los tres casos, se asignó un valor de 3,0 para IPDI y hPDI para calcular el bPDI de acuerdo con la Ec. 3.

20

Tabla 9: Proporción de parámetros para la respuesta de hidrógeno (Ec. 1)

Hipotético	Proporción b para la intersección	Proporción m para la pendiente
A	A2/A1 = 10 A2 = 1,0E-05 A1 = 1,0E-06	A2/A1 = 1 A2 = 1,0E-06 A1 = 1,0E-06
B	B2/B1 = 1 B2 = 1,0E-06 B1 = 1,0E-06	B2/B1 = 10 B2 = 1,0E-05 B1 = 1,0E-06
C	C2/C1 = 10 C2 = 1,0E-05 C1 = 1,0E-06	C2/C1 = 10 C2 = 1,0E-05 C1 = 1,0E-06

Las Figs. 5A, 5B y 5C son gráficas logarítmicas de la inversa del peso molecular respecto de la proporción H₂/C₂ para cada una de las combinaciones hipotéticas. En cada gráfico, la línea discontinua representa un polímero de menor peso molecular generado mediante un catalizador (2) y la línea sólida representa un polímero de mayor peso molecular generado mediante otro catalizador (1). Los resultados de estos cambios se muestran en las Figs. 6A, 6B y 6C.

5 Las Figs. 6A, 6B y 6C son gráficos de la respuesta de hidrógeno para cada uno de los catalizadores. El espacio entre la línea continua, que representa las especies de mayor peso molecular, y la línea discontinua, que representa las especies de menor peso molecular, es la región a través de la cual se puede controlar el peso molecular ajustando la proporción de los catalizadores y la proporción de H₂/C₂ en el funcionamiento del reactor. Obsérvese que las líneas continuas y discontinuas no son paralelas en las Figs. 6A y 6B. Esto significa que su espacio de control tendría que reducirse significativamente en la región de H₂/C₂ alto, por ejemplo A, o en la región de H₂/C₂ bajo, por ejemplo B. La consecuencia de dicha limitación es perder algunas de sus capacidades de diseño de productos. Por ejemplo, la combinación sería incapaz de alcanzar los objetivos de bPDI más altos para las aplicaciones de MI alto en la Fig. 7A, y de alcanzar los objetivos de bPDI más altos para las aplicaciones de MI bajo en la Fig. 7B.

10 El ejemplo C, por otro lado, tiene un par de líneas de respuesta de H paralelas como se muestra en la Fig. 6C. Por lo tanto, su espacio de control es más grande que los otros dos ejemplos que se muestran en las Figs. 6A y 6B. Su capacidad de bPDI como se muestra en la Fig. 7C sigue siendo la misma para todas las aplicaciones (es decir, la misma capacidad de diseño del producto). La clave para garantizar una buena capacidad de diseño del producto de un par de catalizadores es tener el valor de la proporción b de la Tabla 9 lo más cerca posible del valor de la proporción m. Como orientación general, sería deseable tener un par de catalizadores con un valor de proporción b/proporción m ≤ 2 o, más preferiblemente, con un valor de proporción b/proporción m ≤ 1. Descrito de otro modo; el ejemplo C es el caso más deseable para una mayor capacidad de diseño con una proporción b = proporción m, el ejemplo B es el menos deseable pero todavía tiene una capacidad de diseño adecuada con una proporción b < proporción m, y el ejemplo A es el caso menos preferido con poca capacidad de diseño, donde proporción b > proporción m.

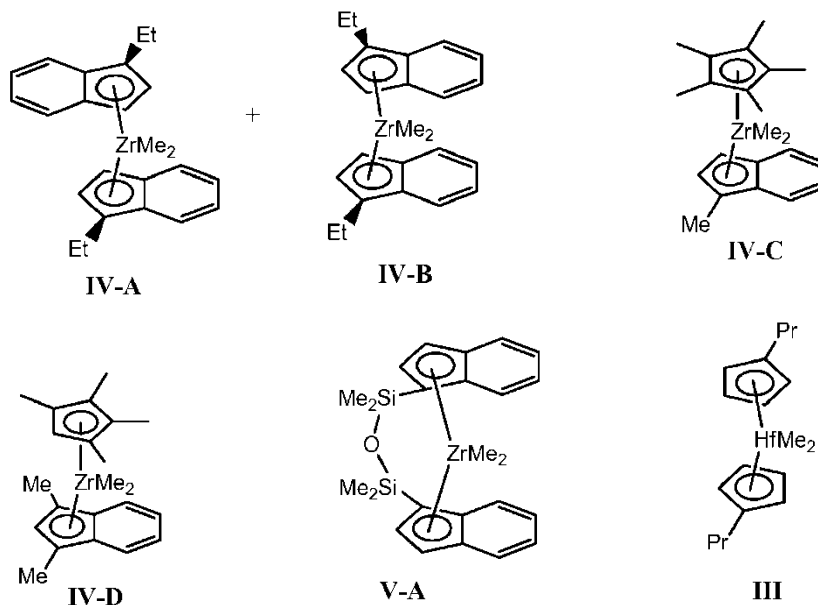
15 Hasta este punto, las discusiones se han dirigido a la forma y la capacidad "relativas" de la curva de respuesta de H y el diagrama de bPDI entre los tres tipos básicos de pares de catalizadores. Sin embargo, los valores "absolutos" de Mw = f(H₂/C₂) y el valor "absoluto" de bPDI se pueden ajustar aún más mediante los valores de intersección y pendiente de la Ec. 1. Lo siguiente se presenta como una discusión de tendencias, con el entendimiento de que los valores absolutos se pueden ajustar a través de la intersección y la pendiente de la Ec. 1. En la Fig. 7A, es evidente que el bPDI cae a medida que aumenta la proporción de H₂/C₂, dando como resultado un polímero con una polidispersidad poco diferente de los polímeros básicos. Esta combinación de catalizadores no proporcionaría mucho control para el producto y, en general, indica una combinación a evitar. La situación representada en la Fig. 7B es más favorable. Sin embargo, la intersección similar indica que el bPDI será más bajo para las aplicaciones que requieren pesos moleculares más altos (como la aplicación de película soplada) y más alto para las aplicaciones que requieren pesos moleculares más bajos (por ejemplo, moldeo por inyección). Esta es una tendencia opuesta a la práctica general en la industria (por ejemplo, se prefiere un PDI más bajo para el moldeo por inyección y un PDI más alto para la película soplada). La Fig. 7C indica una combinación favorable de catalizadores. En esta combinación, existe un control sustancial de los polímeros de mayor y menor peso molecular, indicado por los altos valores uniformes de bPDI en todo el intervalo de proporciones de H₂/C₂.

20 La Fig. 8 es un diagrama de flujo de un método 800 para usar un diagrama de bPDI para ayudar a formar un polímero. El método comienza en el bloque 802 con la selección de una mezcla de catalizadores a partir de un diagrama de bPDI. Como se señaló con respecto a las Figs. 6 y 7, una buena selección de catalizadores tendría una respuesta de hidrógeno sustancialmente paralela entre los catalizadores, por ejemplo, en la Fig. 6C, y un valor alto consistente de h_mw/l_mw como se muestra en las Tablas 7 y 8 para una mayor capacidad de diseño de bPDI. Una vez que se selecciona el par de catalizadores, en el bloque 802 se puede formar un polímero con la mezcla de catalizadores. Esto puede incluir cualquier cantidad de otras acciones descritas en la presente memoria, como el uso de un sistema de ajuste y la adición de hidrógeno para controlar las propiedades del polímero resultante.

25 La Fig. 9 es un diagrama de flujo de un método 900 para seleccionar una mezcla de catalizadores, por ejemplo, en el bloque 802 de la Fig. 8. El método comienza en el bloque 902 con la generación de varios polímeros para al menos dos catalizadores. Cada polímero se genera a diferentes proporciones de hidrógeno respecto de etileno. Al menos uno de los catalizadores genera un polímero de mayor peso molecular y otro catalizador genera un polímero de menor peso molecular. En el bloque 904, se mide el peso molecular para cada polímero. En el bloque 906, se determina la proporción entre el peso molecular de los polímeros generados mediante cada uno de los catalizadores y la proporción de hidrógeno respecto de etileno. Esto puede realizarse, por ejemplo, mediante los métodos descritos con respecto a la Ec. 1, y mediante la generación de los gráficos mostrados en las Figs. 5 y 6. En el bloque 906, se genera una familia de curvas de bPDI para los polímeros que se producirían mediante el uso de varias proporciones de una mezcla de los catalizadores para cada una de varias proporciones de hidrógeno respecto de etileno. Esto se puede realizar utilizando los métodos descritos con respecto a la Ec. 3, y con respecto a los gráficos mostrados en la Fig. 7. En el bloque 908, se puede seleccionar una proporción para una mezcla de al menos dos catalizadores que genera un polímero que tiene un bPDI que coincide con un proceso de fabricación de polímeros. El funcionamiento de la mezcla puede confirmarse generando un polímero en cada una de varias proporciones de H₂/C₂ y comparando los valores de bPDI y MI respecto de los valores predichos.

Procedimientos generales para formar los componentes catalizadores

Catalizadores



5 Parte experimental

Todas las manipulaciones se realizaron en una caja de guantes purgada con N₂ o utilizando técnicas de Schlenk habituales. Todos los disolventes anhidros se adquirieron de Sigma-Aldrich y se desgasificaron y se secaron sobre esferas de Al₂O₃ calcinadas o tamices moleculares antes de su uso. El tolueno para las preparaciones de catalizador se pre-secó con esferas de Al₂O₃ y después se secó sobre SMAO 757 antes de su uso. Los disolventes deuterados se adquirieron de Cambridge Isotope Laboratories y se desgasificaron y se secaron sobre esferas de alúmina o tamices moleculares antes de su uso. Los reactivos utilizados se adquirieron de Sigma-Aldrich, con la excepción de ZrCl₄ 99+% que se adquirió de Strem Chemicals y bis(n-propil-ciclopentadienil)hafnio dimetilo (HfPMe₂) se adquirió de Boulder Scientific, lote n° BSC3220-8-0002. Las mediciones de ¹H RMN se registraron en espectrómetros Bruker de 250 Mz y Bruker de 500 Mz.

15 Síntesis de *Rac-meso* - bis(1-etil-indenil)circonio dimetilo (1-EtInd)₂ZrMe₂ (IV-A/IV-B)

Indenil-litio. El indeno recién destilado (50,43 g, 434,1 mmol) se disolvió en 1 L de pentano. Se añadió Et₂O (25 mL) y después n-butil-litio 1,6 M en hexanos (268,5 mL, 429,6 mmol) a la disolución clara con agitación durante un periodo de 5 min. Precipitó un sólido blanco y el sobrenadante adquirió un color amarillo claro. Después de agitar durante la noche, la suspensión se filtró y después se secó a vacío para producir un sólido blanco (46,51 g, 381,0 mmol, 88,7%).

¹H RMN (THF-d₈): δ 5,91 (d, 2H), 6,44 (m, 2H), 6,51 (t, 1H), 7,31 (m, 2H).

1-Etilindeno. Se disolvieron 46,51 g (380,95 mmol) de indenil-litio en 250 mL de Et₂O, y se preparó una disolución distinta de 95,94 g (615,12 mmol) de yoduro de etilo en 400 mL de Et₂O. La disolución de yoduro de etilo se enfrió a -30°C, y la disolución de indenil-litio se enfrió a 0-10°C mediante el uso de un baño de hielo seco/acetona. El indenil-litio se añadió a la disolución clara con agitación de yoduro de etilo mediante transferencia con una cánula. La disolución se volvió de un color amarillo claro a amarillo tras la adición de la disolución de indenil-litio. Se dejó agitar la reacción durante la noche y se calentó lentamente a temperatura ambiente. Después de agitar durante la noche, el matraz se introdujo en la caja y el Et₂O se redujo a vacío. Una vez que Lil comenzó a precipitar, se añadieron 300 mL de pentano y la suspensión blanca se filtró, lo que dio como resultado una disolución naranja clara. El pentano se evaporó, y precipitó más Lil y se obtuvo un líquido oleoso de color naranja claro. El producto bruto se destiló a presión disminuida mediante el uso de una bomba de vacío rotativa hasta un líquido ligeramente amarillo claro. La ¹H RMN mostró ~90% de 1-etilindeno y ~10% de 3-etilindeno. Se podría haber dado una posible isomerización debido a una pequeña cantidad de ácido presente durante la destilación, ya que no estuvo presente en el espectro de ¹H RMN en bruto. Se aislaron 44,27 g (306,96 mmol) de producto con un rendimiento del 80,6%. ¹H RMN (CD₂Cl₂): δ 0,96 (3H, t), 1,59 (1H, q), 1,99 (1H, q), 3,41 (1H, m), 6,58 (1H, d), 6,59 (1H, d), 7,24 (2H, m), 7,41 (2H, dd).

1-Etil indenil-litio. Se disolvieron 44,27 g (306,98 mmol) de 1-etilindeno que contenía aproximadamente ~10% de 3-etilindeno en 500 mL de pentano y aprox. 3 mL de Et₂O. A la disolución clara con agitación se le añadieron 188,28 mL (301,25 mmol) de n-butil-litio 1,6 M en hexanos durante 10 minutos. Inmediatamente se formó un precipitado blanco escamoso que provocó la parada de la agitación. La mezcla se agitó manualmente para asegurar la incorporación adecuada de los reactivos, y la suspensión se dejó reposar durante la noche. La suspensión se filtró y el sólido blanco

se secó a vacío. Se obtuvieron 43,27 g (288,18 mmol) de producto con un rendimiento del 95,7%. ^1H RMN (THF-d8): δ 1,26 (3H, triplete), 2,86 (2H, cuarteto), 5,72 (doblete, 1H), 6,38 (dd, 1H), 6,43 (2H, m), 7,26 (1H, t), 7,30 (1 H, m).

Rac-meso - bis(1-etil-indenil)circonio dimetilo (1-EtInd) $_2$ ZrMe $_2$ (IV-A/B)

5 Se disolvieron 7,00 g (46,65 mmol) de 1-etil-indenil-litio en 74 mL de 1,2-dimetoxietano (DME) y se preparó una disolución distinta con 5,43 g (23,30 mmol) de ZrCl $_4$ en 75 mL de DME. A la disolución clara de ZrCl $_4$ se le añadió la disolución amarilla brillante de 1-etil-indenil-litio por medio de una pipeta durante un periodo de quince minutos. Tras la adición inicial, la disolución adquirió un color amarillo, y después de 5 minutos de adición se formó un precipitado y se produjo un color naranja-amarillo. Diez minutos después de la adición, el sobrenadante se volvió naranja con un precipitado amarillo, y una vez que se añadió toda la disolución de 1-etil-indenil-litio, la mezcla volvió a ser amarilla.

10 La reacción se dejó agitar durante la noche. Un espectro de ^1H RMN en bruto de la suspensión mostró una proporción rac/meso de ~1,1:1; sin embargo, esto puede ser engañoso, ya que el isómero rac es más soluble en DME que el isómero meso. Independientemente de la proporción de isómeros, se añadieron 15,61 mL (46,83 mmol) de CH $_3$ MgBr 3,0 M en Et $_2$ O en porciones de 1 mL a lo largo de diez minutos. Después de la décima adición, la mezcla amarilla adquirió un color anaranjado. Tras la adición final del reactivo de Grignard, la mezcla se había vuelto marrón, y la reacción se dejó agitar durante la noche. Un espectro de ^1H RMN de la mezcla bruta reveló una proporción meso/rac de 1,1:1. El DME se evaporó y el sólido marrón se extrajo con 3x 20 mL de tolueno más 10 mL adicionales. El sólido marrón claro obtenido después de la eliminación del disolvente se lavó con 10 mL de pentano y se secó a vacío. Se obtuvieron 8,26 g (20,26 mmol) del sólido blanquecino con un rendimiento del 87%.

20 Datos espectrales de dicloruro: ^1H RMN (CD $_2$ Cl $_2$): δ 1,16 (6,34H, t, rac), 1,24 (6H, t, meso), 2,73-2,97 (8H, superposición de q), 5,69 (1,82H, dd, meso), 5,94 (1,92H, dd, rac), 6,06 (1,99H, d, rac), 6,35 (1,84H, d, meso), 7,22-7,65 (16H, m).

Datos espectrales de dimetilo: ^1H RMN (C $_6$ D $_6$): δ -1,40 (3,33H, s, meso), -0,895 (6H, s, rac), -0,323 (3,34H, s, meso), 1,07 (13H, superposición de t), 2,47 (4H, superposición de q), 2,72 (4H, q), 5,45 - 5,52 (8H, m), 6,91 (8H, m), 7,06 - 7,13 (4H, m), 7,30 (4H, m).

25 Síntesis de *Rac-meso* - bis(1-etil-indenil)circonio dimetilo (1-EtInd) $_2$ ZrMe $_2$ (IV-A/B)

A una disolución de ZrCl $_4$ (20,8 g; 89,3 mmol) en 1,2-dimetoxietano (DME) (aproximadamente 100 mL) se le añadió una disolución de 1-etil-indenil-litio (26,8 g; 178 mmol) disuelto en 1,2-dimetoxietano (DME) (aprox. 200 mL) en porciones de aproximadamente 5 mL durante 15 minutos. Se añadió DME adicional según fue necesario para evitar que la reacción se volviera demasiado espesa para agitarla. El volumen total al final de la adición fue de aproximadamente 425 mL. Inmediatamente antes de la adición de la disolución de 1-etil-indenil-litio y aproximadamente en mitad de la adición, se añadió pentano (aprox. 10 mL) a la mezcla de reacción y se colocó a vacío para bajar la temperatura. Después de agitar aproximadamente 4 h a temperatura ambiente, se retiró una alícuota de la suspensión y se secó. La ^1H RMN del sólido así obtenido se tomó en CD $_2$ Cl $_2$ y mostró una proporción rac/meso de 0,7:1.

35 Se evaporaron aproximadamente 100 mL del disolvente de la reacción y se añadió una disolución de metil-litio (1,6 M en éter; 111 mL; 178 mmol) en porciones (aproximadamente 20 mL) durante aproximadamente una hora. Después de agitar durante la noche, la proporción rac/meso fue de 0,7:1,0. Se añadió una disolución adicional de MeLi (1,6 M en éter; 7,0 mL; 11,2 mmol) y la reacción se agitó a temperatura ambiente durante 3 días. La proporción rac/meso fue de 0,9:1 según lo determinado mediante ^1H RMN. El disolvente se eliminó a vacío y el residuo se extrajo con hexanos calientes (aprox. 300 mL; 60°C), se filtró y se concentró hasta aproximadamente 100 mL de volumen total, y después se enfrió a -20°C durante la noche. El sólido se aisló mediante filtración, se lavó con pentano frío (2 x 50 mL) y se secó a vacío para proporcionar 29,2 g de sólido con una proporción rac/meso de 0,94:1. El sólido aislado se extrajo con hexano caliente (aprox. 150 mL) y se eliminó mediante filtración una pequeña cantidad de sólido rosa. El volumen se redujo hasta aproximadamente 125 mL y la disolución se trató con cloruro de trimetilsililo (2,0 mL). La disolución se filtró, se concentró hasta aproximadamente 100 mL, se calentó para redissolver el producto precipitado y se dejó enfriar lentamente. Después de reposar durante la noche, el matraz se enfrió a -20°C, lo que provocó que precipitase cierta cantidad de un sólido rosa. El matraz se calentó a 55°C y se añadieron hexanos adicionales (aproximadamente 75 mL) junto con cloruro de trimetilsililo (5,0 mL). Esto se mantuvo a 55°C durante dos horas, y la reacción se filtró para proporcionar una disolución amarilla. La disolución se filtró, se concentró hasta aproximadamente 100 mL, se calentó para redissolver el producto precipitado y se dejó enfriar lentamente. El sólido precipitado se aisló mediante filtración, se lavó con pentano frío (2 x 30 mL), y se secó a vacío a 55°C. El rendimiento fue de 21,1 g con una proporción rac/meso de 1,19:1.

Síntesis de *meso*-(1-EtInd) $_2$ ZrCl $_2$

55 Se disolvió 1-etilindenil-litio (1,0 g; 6,7 mmol) en dimetoxietano (DME) (7,7 mL) y se enfrió a -20°C. Se añadió ZrCl $_4$ sólido (0,781 g; 3,35 mmol) en porciones durante 5 minutos y la reacción continuó durante la noche. Después de retirar los componentes volátiles, los sólidos amarillos así obtenidos se extrajeron con CH $_2$ Cl $_2$ hasta que no quedó color amarillo. El CH $_2$ Cl $_2$ se eliminó a vacío dejando un sólido amarillo. Rendimiento = 1,14 g con una proporción meso/rac de 19:1.

Conversión de *meso*-(1-EtInd)₂ZrCl₂ en *meso*-(1-EtInd)₂ZrMe₂

Se suspendió *meso*-(1-EtInd)₂ZrCl₂ (1:19 rac/*meso*; 307 mg; 0,68 mmol) en Et₂O (aprox. 10 mL) y se añadió MeMgBr (3,0 M en Et₂O; 0,47 mL; 1,41 mmol). La reacción se secó y se extrajo con hexanos calientes (aprox. 18 mL a 60°C), se filtró y se secó hasta un sólido amarillo claro (240 mg). La ¹H RMN en C₆D₆ mostró que se mantuvo la proporción rac/*meso* de 1:19.

5

Conversión de rac/*meso*-(1-EtInd)₂ZrCl₂ 1:1 en rac/*meso*-(1-EtInd)₂ZrMe₂ 1:1

Se suspendió (1-EtInd)₂ZrCl₂ (1:1 rac/*meso*; 12,2 g; 27,2 mmol) en Et₂O (aprox. 80 mL) y se añadió MeMgBr (2,6 M en Et₂O; 23,2 mL; 60,3 mmol). La reacción se agitó durante la noche, se secó y se extrajo con hexanos calientes (aproximadamente 300 mL), se filtró y aproximadamente 1 mL de la disolución se secó, y la ¹H RMN en C₆D₆ mostró una proporción *meso*/rac 1:1 muy limpia de (1-EtInd)₂ZrMe₂.

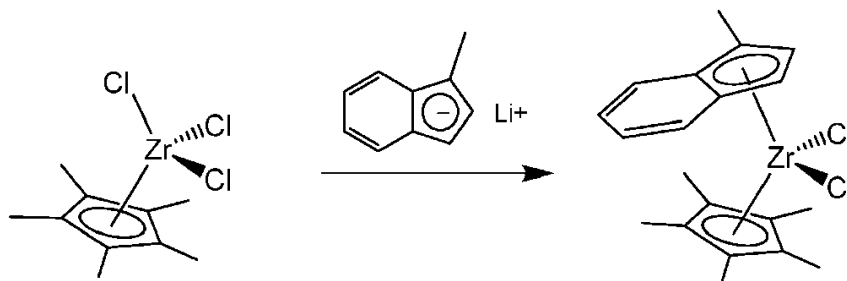
10

Conversión de (1-EtInd)₂ZrCl₂ rico en *meso* en rac/*meso* (1-EtInd)₂ZrMe₂ muy cerca de 1:1

Se suspendió *meso*-(1-EtInd)₂ZrCl₂ (rac/*meso* 1:5; 244 mg; 0,54 mmol) en Et₂O (aprox. 5 mL) y se añadió MeLi (1,6 M en Et₂O; 0,69 mL; 1,10 mmol). La reacción se agitó durante la noche, se filtró y se secó una alícuota de la mezcla de reacción filtrada. La ¹H RMN en C₆D₆ mostró una proporción rac/*meso* de 1:1,24.

15

Síntesis de (1-metilindenil)(pentametilciclopentadienil)circonio(IV) dimetilo (IV-C)



Dicloruro de (1-metilindenil)(pentametilciclopentadienil)circonio (IV)

En la caja seca, se pesó un aceite de 1-metil-1*H*-indeno (1,85 g, 14,2 mmol) en un matraz de fondo redondo de 250 mL y se disolvió en 25 mL de éter dietílico seco. Se añadió *n*-butil-litio (1,6 M en hexanos, 12,0 mL, 19,2 mmol) gota a gota desde una aguja/jeringa de 20 mL para formar una disolución amarilla. Se agitó a temperatura ambiente durante 60 minutos.

20

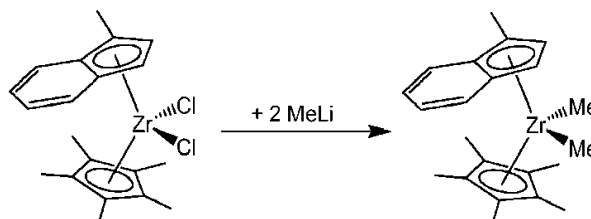
A la disolución amarillo-naranja de (1-metil)indenil-litio se le añadió Cp*ZrCl₃ (4,51g, 13,5 mmol, usado como se recibió de Aldrich-475181) rápidamente en una porción en forma de un sólido cristalino amarillo. La suspensión de color amarillo-naranja se agitó durante la noche a temperatura ambiente.

25

La mezcla se dejó reposar durante 30 min. Se decantó una disolución marrón oscura a partir de sólidos de color amarillo pálido, y los sólidos se lavaron sobre fritas de vidrio con 100 mL de éter seco. Los sólidos se extrajeron sobre la fritas con 100 mL de diclorometano, lo que proporcionó una suspensión amarilla. Se filtró a través de un tapón de Celite sobre fritas, y los componentes volátiles se evaporaron para producir un sólido amarillo. Se recrystalizó a partir de éter/pentano para proporcionar 2,70 g (47%). Material adicional obtenido a partir del licor madre: 1,19 g (20%)

30

¹H RMN (C₆D₆, 500 MHz, 35°C): δ 1,70 (15H, s, Cp*), 2,30 (3H, s, indenil CH₃), 5,56 (2H, ABq, indenil CH, CH), 7,05 (1H, dd, indenil CH), 7,10 (1H, dd, indenil CH), 7,24 (1H, dt, indenil CH), 7,56 (1H, dq, indenil CH).



(1-Metilindenil)(pentametilciclopentadienil)circonio (IV) dimetilo (IV-C)

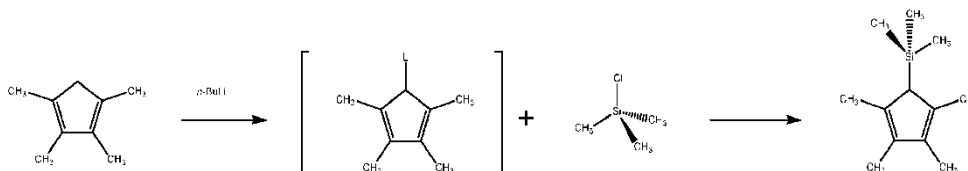
Se suspendió dicloruro de (1-metilindenil)(pentametilciclopentadienil)circonio (4,92 g, 11,5 mmol) en 50 mL de éter dietílico y se enfrió a -50°C. A esto, se le añadió lentamente una disolución de MeLi (14,8 mL de una disolución 1,71 M en éter dietílico, 25,4 mmol) con una jeringa. La mezcla se dejó con agitación y se calentó lentamente a temperatura ambiente para proporcionar una suspensión rosada. Después de 16 h, el disolvente se eliminó a vacío y el residuo se extrajo con tolueno. Los componentes insolubles se eliminaron mediante filtración a través de una fritas forrada con

35

Celite, y el disolvente se eliminó para proporcionar un sólido aceitoso naranja. El sólido se lavó con pentano y se secó a vacío (3,89 g, 88% de rendimiento). $^1\text{H RMN } \delta$ (C_6D_6): 7,53 (d, 1H, 8-IndH), 7,13 - 6,99 (m, 3H, 5,6,7-IndH), 5,21 (d, 1H, 2-IndH), 5,11 (d, 1H, 3-IndH), 2,20 (s, 3H, 1-MeInd), 1,69 (s, 15H, CpMe₅), -0,51 (s, 3H, ZrMe), -1,45 (s, 3H, ZrMe).

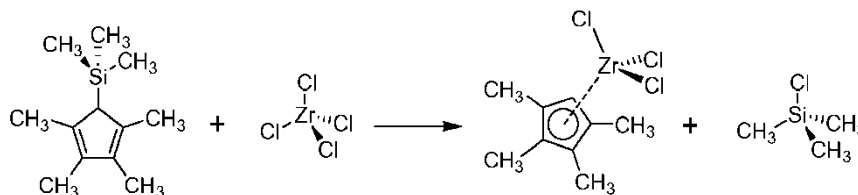
Síntesis de (1,3-dimetilindenil)(tetrametilciclopentadienil)circonio dimetilo [(1,3-Me₂Ind)(CpMe₄)ZrMe₂] (IV-D)

5 2,3,4,5-tetrametil-1-trimetilsilil-ciclopenta-2,4-dieno:



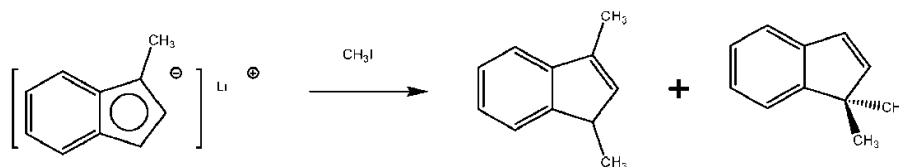
10 En un matraz Erlenmeyer de 2 litros, se disolvió un aceite amarillo de tetrametilciclopentadieno (50 g, 409 mmol - obtenido de Boulder Scientific) en 1 litro de THF anhidro. Se agitó a temperatura ambiente a medida que se añadió *n*-butil-litio (175 mL, 437 mmol) a través de una jeringa de plástico de 60 mL con una aguja de 0,8 mm regulando el flujo gota a gota. Se observó la formación de un precipitado amarillo pálido. La reacción es una suspensión amarilla tras la adición completa del reactivo de litio. Se agitó 1 h a temperatura ambiente, después se añadió clorotrimetilsilano (60 mL, 470 mmol) con agitación vigorosa y la reacción se dejó agitar durante la noche a temperatura ambiente. Después de agitar a temperatura ambiente durante 15 h, la mezcla es una disolución amarilla. Se eliminó el disolvente de THF con una corriente de N₂ para proporcionar un residuo aceitoso, que después se extrajo con 1 litro de pentano seco y se filtró a través de una almohadilla de celite sobre fritada gruesa. Se eliminaron los componentes volátiles a vacío para proporcionar el producto en forma de un aceite amarillo: 62,9 g, 79%. $^1\text{H RMN}$ (C_6D_6 , 250 MHz): δ -0,04 (s, Si (CH_3)₃), δ 1,81, (s, CH_3), δ 1,90 (s, CH_3), δ 2,67 (s, CH).

Síntesis de tricloruro de (tetrametilciclopentadienil)circonio



20 En una caja seca, se cargó ZrCl₄ sólido (30,0 g, 129 mmol) en un recipiente a presión Chemglass de 450 mL con una barra de agitación magnética, y se suspendió en 100 mL de tolueno seco. Se dispensó 2,3,4,5-tetrametil-1-trimetilsilil-ciclopenta-2,4-dieno en forma de un aceite amarillo (27,5 g, 142 mmol) y se lavó con otros 100 mL de tolueno seco. El recipiente a presión se selló con una tapa roscada con una junta tórica Viton y se calentó con una manta calefactora de aluminio ajustada a 110°C durante 90 min. La disolución se oscurece con el tiempo, y los componentes insolubles estuvieron presentes durante la reacción. Se dejó agitar el recipiente durante la noche y se enfrió a temperatura ambiente. Se abrió el recipiente y se redujo el volumen de disolvente bajo una corriente de N₂, lo que proporcionó una suspensión espesa roja. Se extrajo con 2 x 50 mL de pentano seco y después con 100 mL de éter seco. La disolución roja se retiró, y el producto se recuperó en forma de un sólido rojo pálido: 35,4 g, 85%. $^1\text{H RMN}$ (C_6D_6 , 250 MHz): δ 1,89 (s ancho, CH_3), δ 2,05 (s ancho, CH_3), δ 5,78 (s ancho, CH)

30 Síntesis de 1,3-dimetilindeno



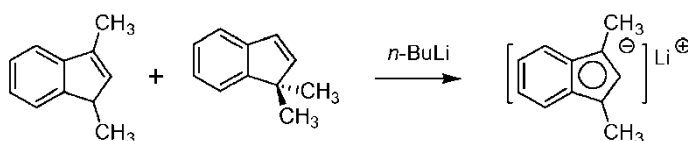
35 1-Metil-indenil-litio: Se disolvió 3-metilindeno recién destilado (33,75 g, 259,24 mmol) en pentano (1 L). Se añadió Et₂O (10 mL), después *n*-butil-litio 1,6 M en hexanos (107 mL, 171,2 mmol) y *n*-butil-litio 2,5 M en hexanos (34,2 mL, 85,5 mmol) a la disolución clara con agitación. Inmediatamente precipitó un sólido blanco escamoso. Después de agitar durante la noche, la suspensión se filtró y el sólido blanco se secó a vacío (33,88 g, 248,90 mmol, 97%). $^1\text{H RMN}$ (THF-d₈): δ 2,41 (s, 3H), 5,68 (d, 1H), 6,31 (d, 1H), 6,41 (m, 2H), 7,22 (m, 2H).

40 En una caja seca, se disolvió yodometano (2,0 mL, 32,1 mmol) en 80 mL de éter dietílico seco en un matraz de fondo redondo de 250 mL con una barra de agitación magnética. El matraz se colocó en un baño frío de isohexano (-25°C) en un vaso Dewar de boca ancha. En un matraz Erlenmeyer de 100 mL distinto, se preparó una disolución a temperatura ambiente de 1-metilindenil-litio (3,50 g, 25,7 mmol) en 50 mL de éter dietílico seco, lo que proporcionó una disolución amarilla. La adición lenta, gota a gota, de la disolución de indenil-litio a la disolución fría y agitada de

yodometano se realizó a lo largo de 15 minutos. Se continuó agitando a baja temperatura durante 30 minutos, después se retiró el baño frío y la reacción se dejó calentar a temperatura ambiente durante la noche. La disolución es de color blanco turbio después de agitar 15 horas a temperatura ambiente. Se redujo el volumen de la disolución bajo un flujo de nitrógeno, y después los componentes volátiles se evaporaron a alto vacío. Se extrajeron los sólidos con 2x80 mL de isohexano, y se filtró a través de una almohadilla de celite sobre frita gruesa. Los filtrados se evaporaron a alto vacío para proporcionar un aceite marrón. Se disolvió en 5 mL de diclorometano y se cargó por medio de una pipeta en una columna de gel de sílice (Biotage SNAP 100g), eluyendo con diclorometano:isohexano (gradiente, 2-20%). Las fracciones se combinaron y se evaporaron para proporcionar un aceite claro. Se recogieron 2,54 g, 68%.

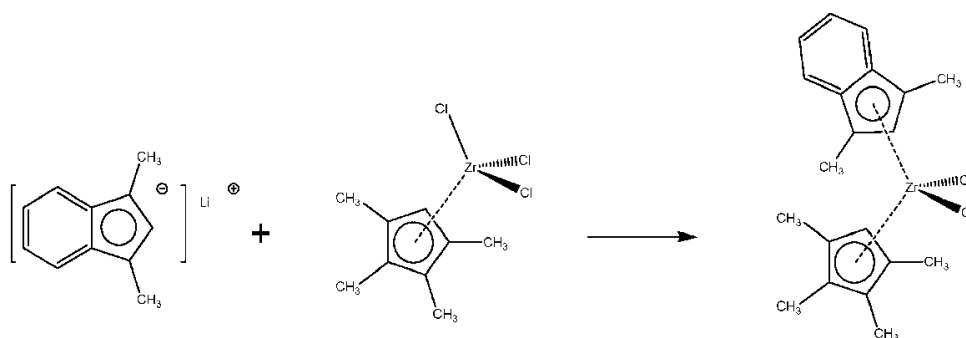
5
10
¹H RMN (C₆D₆, 500 MHz): δ 1,11 (d, J = 7,5 Hz, -CHCH₃), δ 1,96 (s, CH = CCH₃), δ 3,22 (m, CHCH₃), δ 5,91 (m, CH=CCH₃), δ 7,15-7,27 (CH aromático). La mezcla contiene un isómero menor de 3,3-dimetilindeno en una proporción 1:10 con el producto deseado. δ 1,17 (s, CH₃), δ 6,14 (d, J = 5,5 Hz, CHH), δ 6,51 (d, J = 5,5 Hz, CHH)

Síntesis de 1,3-dimetilindenil-litio



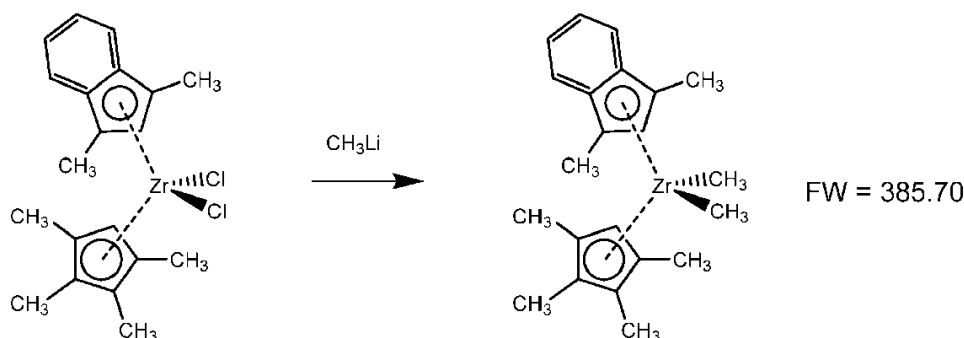
15
20
Se disolvieron 2,54 g (17,6 mmol) de un aceite claro, una mezcla 10:1 de 1,3-dimetilindeno y 3,3-dimetilindeno, en 35 mL de pentano seco. Se agitó a temperatura ambiente a medida que se añadieron 6,2 mL de una disolución 2,5 M de *n*-butil-litio en hexano (15,5 mmol) lentamente, gota a gota. Se formó inmediatamente un precipitado blanco. Se agitó a temperatura ambiente durante 45 minutos, y después se filtró el sobrenadante a través de una cánula. Se suspendió el residuo en 30 mL de pentano seco y se enfrió en un congelador de caja seca (-27°C) durante 60 min. Se filtró el sobrenadante y se secó a vacío hasta obtener un polvo blanco, 2,34 g (88%) y se usó tal como estaba para la etapa de reacción posterior sin su caracterización.

Síntesis de dicloruro de [(1,3-dimetilindenil)(tetrametilciclopentadienil)]circonio:



25
30
Se pesaron 3,50 g (10,98 mmol) de polvo marrón de tricloruro de (tetrametilciclopentadienil)circonio en una botella de vidrio de fondo plano de 100 mL con una barra de agitación magnética. Se suspendió en 80 mL de éter dietílico seco. Se agitó a medida que se añadió 1,3-dimetilindenil-litio (1,65 g, 10,99 mmol) en forma de polvo a lo largo de varios minutos. Se lavó con otros 20 mL de éter. La botella se cerró y se agitó durante la noche a temperatura ambiente. Los componentes volátiles se evaporaron a alto vacío, y después se extrajo el residuo con 2 x 80 mL de diclorometano. Se filtró a través de una almohadilla de celite sobre frita gruesa. Se concentró a vacío y se filtró nuevamente a través de celite nueva sobre frita gruesa. Se secó a vacío hasta proporcionar un polvo amarillo de flujo libre, 3,6 g (77%).
¹H RMN (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ 1,89 (s, CH₃ de Cp^{Me4}), δ 1,90 (s, CH₃ de Cp^{Me4}), δ 2,40 (s, CH₃ de fragmento C₉), δ 5,67 (s, CH de Cp^{Me4}), δ 6,33 (s, CH de fragmento C₉), δ 7,24 (AA'BB', CH aromático de fragmento C₉), δ 7,52 (AA'BB', CH aromático de fragmento C₉). Contiene aprox. un 15% de éter dietílico.

Síntesis de [(1,3-dimetilindenil)(tetrametilciclopentadienilo)zirconio dimetilo (IV-D)



En la caja seca, se suspendió un polvo amarillo brillante de (1,3-Me₂Ind)(Cp^{Me4})ZrCl₂ (3,6 g, 8,4 mmol) en 75 mL de éter dietílico seco en una botella de fondo plano de vidrio ámbar de 100 mL con una barra de agitación magnética. La botella se enfrió a -10°C en un baño de isohexano, se agitó a medida que se añadió una disolución de metil-litio (1,6 M en éter) a través de una jeringa en porciones (4 x 3 mL, 19,2 mmol). El frasco se cerró con un tapón hermético y se agitó durante la noche, permitiendo que el baño frío se calentase lentamente a temperatura ambiente. La suspensión se evaporó a sequedad a alto vacío. Se extrajo con 3 x 50 mL de diclorometano y se filtró a través de celite sobre frita gruesa. Se concentró bajo una corriente de nitrógeno, y después se añadió pentano. Se agitó 15 minutos y después se evaporaron los componentes volátiles. Se lavaron los sólidos con pentano frío, y se secaron a vacío. Se recogieron en forma de un polvo marrón, 1,67 g; se recuperó una segunda cantidad del filtrado, 0,52 g. Rendimientos combinados 2,19 g, 67%. ¹H RMN (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ -1,22 (s, ZrCH₃), 1,78 (s, CH₃ de fragmento Cp^{Me4}), 1,87 (s, CH₃ de fragmento Cp^{Me4}), 2,25 (s, CH₃ de fragmento C₉), 4,92 (s, CH de fragmento Cp^{Me4}), 5,60 (s, CH de fragmento C₉), 7,14 (AA'BB', CH aromático de fragmento C₉), 7,44 (AA'BB', CH aromático de fragmento C₉). ¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 125 MHz): δ 11,64 (CH₃ de fragmento Cp^{Me4}), 12,91 (CH₃ de fragmento C₉), 13,25 (CH₃ de fragmento Cp^{Me4}), 37,23 (ZrCH₃), 106,34 (CH de fragmento Cp^{Me4}), 115,55 (CH de fragmento C₉); Resonancias de ¹³C cuaternario 107,36, 117,51, 122,69, 125,06.

Síntesis de Meso-O(1-SiMe₂Indenil)₂Zirconio dimetilo (V-A)

A una mezcla de *meso*-O-(SiMe₂Indenil)₂ZrCl₂ (adquirido de Süd-Chemie Catalytica; 40,0 g; 83,2 mmol) en aproximadamente 300 mL de éter se le añadieron 54,0 mL de MeMgBr (3,0 M/éter; 162 mmol) a temperatura ambiente. Después de agitar la suspensión durante 1,5 horas, se eliminaron los componentes volátiles; se añadió heptano (aproximadamente 300 mL) al sólido resultante y se calentó a 80°C durante 30 minutos. La suspensión se filtró y el sobrenadante se enfrió a -30°C, lo que dio como resultado la formación de un sólido cristalino que se aisló mediante filtración, se lavó con pentano y se secó a vacío. El rendimiento fue de 26,0 g. ¹HRMN δ (C₆D₆): 7,57 (m, 2H), 7,42 (m, 2H), 7,02 (m, 2H), 6,94 (m, 2H), 6,31 (d, 2H), 5,82 (d, 2H), 0,44 (s, 6H), 0,34 (s, 6H), 0,00 (s, 3H), -2,07 (s, 3H).

Preparaciones de catalizadores

Deshidratación de sílice a 610°C

Se cargó sílice Ineos ES757 (3969 g) en un deshidratador (1,83 m (6 pies) de longitud, 15,88 cm (6,25 pulgadas) de diámetro) equipado con un calentador de 3 zonas y después se fluidificó con gas N₂ seco a un caudal de 3398 cm³/s (0,12 pies³/s). Posteriormente, la temperatura se elevó a 200°C en un periodo de 2 h. Después de mantenerlo a 200°C durante 2 h, la temperatura se elevó a 610°C en un periodo de 6 h. Después de mantenerlo a 610°C durante 4 h, la temperatura se dejó enfriar a temperatura ambiente durante un periodo de 12 h. La sílice se transfirió bajo N₂ a un APC y después se almacenó bajo una presión de N₂ (0,14 MPa (20 psig)).

Preparación de metil aluminoxano soportado sobre sílice (SMAO)

En un procedimiento típico, se añadió sílice Ineos ES757 (741 g), deshidratada a 610°C, a una mezcla agitada (agitador cónico mecánico superior) de tolueno (2 L) y una disolución al 30 %p de metil aluminoxano en tolueno (874 g, 4,52 mol). La sílice se aclaró con tolueno (200 mL), y después la mezcla se calentó a 90°C durante 3 h. Posteriormente, los componentes volátiles se eliminaron mediante la aplicación de vacío y calor suave (40°C) durante la noche, y después el sólido se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Preparación típica de catalizador a pequeña escala para el reactor de lecho de sal de laboratorio

En una caja seca purgada con N₂, se transfirieron 3,00 gramos de SMAO (4,5 mmol de MAO/g de SMAO) a un mezclador Cel-Stir de 125 mL. Se añadió pentano (50 mL) para crear una suspensión. La suspensión se agitó a temperatura ambiente. El metalloceno (0,11 mmol) se disolvió en una cantidad mínima de tolueno (~2 mL). Esta disolución se añadió después a la suspensión agitada. La mezcla se dejó agitar durante una hora. Después del tiempo asignado, la mezcla se filtró sobre una frita de vidrio y se lavó con pentano fresco (2 x 10 mL) y después se secó durante al menos una hora.

Descripción del reactor de lecho de sal de laboratorio

5 Bajo de una atmósfera de N₂, un autoclave de 2 L se cargó con sal seca (200 g) y SMAO (3 g). A una presión de 13,8 kPa (2 psig) de N₂, se añadió 1-hexeno desgasificado y seco (véanse las Tablas 10 y 11) al reactor con una jeringa. El reactor se selló, se calentó a 80°C mientras se agitaba el lecho, después se cargó con N₂ a una presión de 0,14 MPa (20 psig). Después, se inyectó el catalizador sólido en el reactor con etileno a una presión de 1,52 MPa (220 psig); se permitió el flujo de etileno a lo largo del transcurso del ensayo. La temperatura se elevó a 85°C. Se alimentó hexeno en el reactor como una proporción respecto del flujo de etileno (0,08 g/g). Se alimentó hidrógeno en el reactor como una proporción respecto del flujo de etileno según la descripción de la Tabla 10. Las proporciones de hidrógeno y etileno se midieron mediante un análisis de GC en línea. Las polimerizaciones se detuvieron después de 1 h ventilando el reactor, enfriándolo a temperatura ambiente y después exponiéndolo al aire. La sal se eliminó agitando el producto bruto en agua. El polímero se obtuvo mediante filtración y después secándolo en un horno de vacío.

Preparaciones de catalizadores a gran escala para ensayos en planta piloto en fase gaseosa de 60,96 cm de diámetro

15 Un matraz Morton de 3 bocas y 5 L se cargó con pentano (4 L) y después se agitó (140 rpm) con un agitador mecánico mientras se cargaba con SMAO (375 g). Se añadió una disolución que contenía (1-EtInd)₂ZrMe₂ (IV-A/B), HfPMe₂ (III), y tolueno con un embudo de adición a lo largo de una hora. La suspensión adquirió un color verde y se dejó agitar durante una hora adicional. Después la mezcla se filtró y se secó a vacío durante un total de 8 horas. Los resultados se muestran en la Tabla 12.

Tabla 10: Condiciones de alimentación para los experimentos en reactores de lecho de sal de laboratorio

SMAO-metaloceno	Carga inicial de C6 (mL)	Carga inicial de H2 (sccm)	Proporción de alimentación de C6/C2 (g/g)	Proporción de alimentación de H2/C2 (mg/g)	Cantidad de cat. utilizado (mg)
IV-A/B	2	0	0,08	0	18,3
IV-A/B	2	17	0,08	0	41,5
IV-A/B	2	100	0,08	3	43,5
IV-C	2	0	0,08	0	18,3
IV-C	3	10,5	0,08	0	40,3
IV-C	4,9	10,5	0,08	0	38,9
IV-C	3	45	0,08	3	43,5
IV-C	3	400	0,08	3	43,5
IV-D	2	51	0,08	0	30,4
IV-D	2	51	0,08	0	30,7
III	2	261	0,08	1	50,8
III	2	300	0,08	1	30,4
III	2	0	0,08	0	41,7
III	2	100	0,08	3	40,1

20 Tabla 11: Resultados de la polimerización para los experimentos en reactores de lecho de sal de laboratorio

SMAO-metaloceno	Productividad (g/g)	H2/C2 medio (ppm/mol)	Mn /1000	Mw /1000	Mz /1000	Mw/Mn	Contenido de SCB Me/1000C (Corr)
IV-A/B	1530	0,5	39	131	278	3,4	6,1
IV-A/B	1525	0,5	40	126	264	3,2	6,0
IV-A/B	993	4,2	11	47	116	4,3	5,3
IV-C	1350	0,2	57	204	471	3,5	3,4
IV-C	1953	0,2	57	187	371	3,3	4,9
IV-C	1900	0,5	34	145	312	4,2	6,2
IV-C	777	4,3	13	60	134	4,6	3,8
IV-C	805	6,3	9	48	118	5,6	3,4
IV-D	1751	0,3	39	168	427	4,3	6,1
IV-D	641	4,3	19	73	142	3,8	3,8

ES 2 786 323 T3

III	3510	2,0	69	193	432	2,8	12,5
III	4846	4,2	43	114	220	2,7	9,5
III	4825	4,8	47	133	269	2,8	12,1
III	4677	10,2	21	63	128	3,0	10,3

Tabla 12: Combinaciones de mezclas

(1EtInd) ₂ ZrMe ₂ (IV-A/B)		(CpPr) ₂ HfMe ₂ (III)		(1EtInd) ₂ ZrMe ₂
masa (g)	mmol	masa (g)	mmol	fracción molar
2,89	7,09	8,86	20,95	0,25
2,87	7,04	8,94	21,14	0,25
5,75	14,10	5,97	14,12	0,50
5,75	14,10	5,97	14,12	0,50

5 Lote 2 de preparación de catalizador de 75% de HfPMe₂/25% de (1-EtInd)₂ZrMe₂. Se empleó un procedimiento similar al descrito anteriormente para el segundo lote de catalizador 75/25. Se usó una mezcla de SMAO que comprendía 204,15 g de UT-331-142, 176,17 g de UT-331-101, 209,49 g de UT-331-124 y 160,19 g de UT-331-143. Para el segundo lote, primero se añadieron 4 litros de pentano al matraz Morton, seguido del SMAO para que no se produjeran aglomerados. Se prepararon dos disoluciones distintas con 2,87 g (7,09 mmol) de (1-EtInd)₂ZrMe₂ y 8,94 g (20,95 mmol) de HfPMe₂ en 20 mL de tolueno.

10 Lotes 1 y 2 de Preparación de catalizador de 50% de HfPMe₂/50% de (1-EtInd)₂ZrMe₂

Se usó el mismo procedimiento usado para preparar el segundo lote de catalizador 75/25 para ambos conjuntos de catalizadores 50/50. El lote 1 utilizó SMAO de UT-331-143, 5,75 g (14,10 mmol) de (1-EtInd)₂ZrMe₂ y 5,97 g (14,11 mmol) de HfPMe₂. El lote 2 utilizó SMAO de UT-331-144, 5,75 g (14,09 mmol) de (1-EtInd)₂ZrMe₂ y 5,97 g (14,11 mmol) de HfPMe₂.

15 Mezcla de los catalizadores

Los dos lotes de 75/25 se combinaron en una botella Nalgene de 4 L y se mezclaron manualmente girando y agitando la botella. Los dos lotes de 50/50 también se mezclaron de la misma manera.

Preparaciones de catalizadores secadas por pulverización

20 Secado por pulverización de HfP bajo (SD-(III)). La suspensión del material de alimentación se preparó añadiendo primero un 10% en peso de MAO (11,2 kg (24,7 lbs)), tolueno (16,2 kg (35,8 lbs)) y Cabosil TS-610 (1,54 kg (3,4 lbs)) a un tanque de alimentación de 45,5 litros (10 galones). La mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente. Se añadió HfP (III) (28,75 g, 0,06798 mol) y después la suspensión resultante se mezcló durante otra hora a ~ 38 - 40°C antes de la pulverización. El catalizador se secó mediante pulverización a una velocidad de alimentación de la suspensión de 42,2 kg/h (93 lb/h), una velocidad del atomizador del 90% y una temperatura de salida de 80°C. El rendimiento fue de 2289 g (85%). Los datos analíticos se presentan en la Tabla 13.

Tabla 13: Datos analíticos para HfP (III) soportado

Catalizador	%p de Al	%p de Hf	mmol/g de Al real	μmol/g de Hf	Al/Hf real
SD- (III)	16,0	0,73	5,9	41	145

Descripción del Reactor en fase gaseosa de 61 cm de diámetro

30 La polimerización se realizó en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa continuo que tenía una sección recta de 61 cm (24 pulgadas) de diámetro con una longitud de aproximadamente 3,6 m (11,75 pies) y una sección expandida de 3,1 m (10,2 pies) de longitud y 1,3 m (4,2 pies) de diámetro como anchura máxima. El lecho fluidizado está compuesto de gránulos de polímero. Las corrientes de alimentación gaseosa de etileno e hidrógeno junto con 1-hexeno líquido se mezclaron en una disposición de T de mezcla y se introdujeron por debajo del lecho del reactor en la tubería de gas de reciclaje. Los caudales individuales de etileno, hidrógeno y 1-hexeno se controlaron para mantener unos objetivos de composición fijos. La concentración de etileno se controló para mantener una presión parcial de etileno constante. El hidrógeno se controló para mantener una proporción molar constante de hidrógeno respecto de etileno. Las concentraciones de todos los gases se midieron mediante un cromatógrafo de gases en línea para asegurar una composición relativamente constante en la corriente de gas de reciclaje.

5 El catalizador sólido se inyectó directamente en el lecho fluidizado mediante el uso de nitrógeno purificado como portador. Su velocidad de inyección se ajustó para mantener una velocidad de producción constante del polímero. El lecho de reacción de las partículas de polímero en crecimiento se mantuvo en un estado fluidizado haciendo fluir continuamente la alimentación de reposición y reciclando gas a través de la zona de reacción a una velocidad de gas superficial de 0,3 a 0,9 m/s (1-3 pies/s). El reactor se hizo funcionar a una presión total de 2068 kPa relativos (300 psig). Para mantener una temperatura constante del reactor, la temperatura del gas reciclado se ajustó continuamente aumentándola o disminuyéndola para acomodar cualquier cambio en la velocidad de generación de calor debido a la polimerización.

10 Se alimentó una disolución de agentes antiestáticos en hexano (1:1 de estearato de aluminio:N-nonildietanolamina al 20% en peso) en el reactor mediante el uso de una mezcla de iso-pentano y nitrógeno a una velocidad tal que se mantuvieran aprox. 30 ppm de los agentes antiestáticos en el lecho fluidizado.

15 El lecho fluidizado se mantuvo a una altura constante retirando una porción del lecho a una velocidad igual a la velocidad de formación del producto particulado. El producto se retiró de forma semi-continua a través de una serie de válvulas hacia una cámara de volumen fijo, que se purgó simultáneamente de vuelta al reactor para permitir una retirada altamente eficiente del producto, mientras al mismo tiempo se reciclaba una gran parte de los gases sin reaccionar de vuelta al reactor. Este producto se purgó para retirar los hidrocarburos arrastrados y se trató con una pequeña corriente de nitrógeno humidificado para desactivar cualquier cantidad mínima de catalizador y co-catalizador residual.

Resumen de los ensayos

20 En la Tabla 14 se muestran ejemplos de las condiciones de ensayo para las polimerizaciones.

Tabla 14: Condiciones de ensayo para polimerizaciones en un reactor en fase gaseosa de 60,96 cm de diámetro

Ejemplo de polimerización				
MCNs	(III)	3:1 (III):(IV-A/B)	3:1 (III):(IV-A/B)	3:1 (III):(IV-A/B)
Densidad de cat. g/cc	0,34	0,40	0,40	0,40
Polímero total producido	4853	11386	4452	3058
Renovación del lecho (parte completa)	6,98	16,42	6,41	4,40
Tiempo de residencia	4,21	4,26	4,48	4,55
Concentración de C2 (%mol)	69,9	70,1	70,0	70,0
Presión parcial de C2 (MPa) ((psia))	1,52 (220)	1,52 (220)	1,52 (220)	1,52 (220)
Concentración de H2 (ppm)	293	315	296	232
Proporción del analizador de H2/C2 (ppm/%mol)	4,19	4,50	4,23	3,31
Conc. de hexeno (%mol)	1,20	1,90	1,47	1,56
Proporción del analizador de C6/C2	0,0172	0,0271	0,0210	0,0223
Alimentación de C2 (kg/h) ((lb/h))	84,8 (187)	90,3 (199)	87,7 (189)	82,6 (182)
Proporción de flujo de H2/C2 (Mlb/lb)	0,059	0,166	0,149	0,116
Proporción de flujo de C6/C2	0,0988	0,1335	0,0991	0,1040
IC5 (% en moles)	2,5	2,2	2,4	2,3
Conc. de N ₂ (%mol)	26,39	25,77	26,08	26,03
Velocidad de ventilación del reactor (kg/h) ((lb/h))	7,56 (16,67)	7,97 (17,57)	3,21 (7,08)	8,23 (18,15)
Presión del reactor (Mpa) ((psia))	2,17 (314,5)	2,17 (314,5)	2,17 (314,2)	2,17 (314,6)
Temperatura del lecho (grados C)	78,8	78,8	78,7	78,7
dp en el intercambiador (kPa) ((psi))	2,82 (0,409)	2,62 (0,380)	2,76 (0,400)	2,87 (0,416)
dp en la placa (m H ₂ O) (""H ₂ O))	2,34 (91,97)	2,34 (92,24)	2,30 (90,62)	2,32 (91,48)
Velocidad del gas (m/s) ((ft/s))	0,69 (2,25)	0,69 (2,25)	0,69 (2,25)	0,69 (2,25)
Peso del lecho (kg) ((lb))	315 (695,4)	315 (693,4)	315 (694,1)	316 (695,7)
Nivel del lecho (m) ((ft))	4,33 (14,2)	4,08 (13,4)	3,99 (13,1)	3,96 (13,0)
Densidad del lecho fluidizado (kg/m ³) ((lb/ft ³))	285 (17,80)	304 (18,95)	306 (19,08)	305 (19,07)
Pres. dif. sect. exp. (cm H ₂ O) ((pulgadas H ₂ O))	16,1 (6,35)	12,6 (4,96)	11,7 (4,59)	11,8 (4,63)
Velocidad de alimentación de cat. (s)	21,00	15,00	16,00	16,00
Velocidad de alimentación de cat. (g/h)	9,07	12,43	11,55	11,55
Eficiencia del alimentador de cat. (%)	1,10	0,93	0,92	0,92
Barrido con N ₂ con aditivo de continuidad (kg/h) (lb/h)	0,59 (1,3)	0,59 (1,3)	0,59 (1,3)	0,59 (1,3)
Lavado IC5 con aditivo de continuidad (kg/h) (lb/h)	1,86 (4,1)	1,81 (4,0)	1,86 (4,1)	1,81 (4,0)
Flujo de N ₂ al anillo con cat. (kg/h) (lb/h)	1,36 (3,0)	1,45 (3,2)	1,45 (3,2)	1,45 (3,2)
Flujo de N ₂ con cat. (kg/h) (lb/h)	1,36 (3,0)	1,36 (3,0)	1,36 (3,0)	1,36 (3,0)
Velocidad de producción (kg/h) ((lb/h)) Caídas	74,8 (165,0)	73,8 (162,8)	70,3 (155,0)	69,3 (152,8)
Equilibrio matl. actividad del cat. (g/g) Caídas	8264	5944	6092	6005

ES 2 786 323 T3

Índice de fusión (I2)	0,93	1,06	1,23	0,72
HLMI (I21)	27,23	61,67	67,01	38,17
MFR (I21/I2)	29,28	58,18	54,48	53,09
Densidad (g/cc)	0,9196	0,9210	0,9263	0,9253

Tabla 14 (continuación): Condiciones de ensayo para polimerizaciones en un reactor en fase gaseosa de 60,96 cm de diámetro

Ejemplo de polimerización			
Ejemplo de catalizador			
MCNs	1:1 (III):(IV-A/B)	1:1 (III):(IV-A/B)	1:1 (III):(IV-A/B)
Densidad de cat. g/cc	0,38	0,38	0,38
Polímero total producido	4338	3624	2359
Renovación del lecho (parte completa)	6,26	5,22	3,43
Tiempo de residencia	5,19	4,86	5,58
Concentración de C2 (%mol)	69,8	70,0	69,0
Presión parcial de C2 (MPa) ((psia)	1,52 (220)	1,52 (220)	1,38 (200)
Concentración de H2 (ppm)	294	321	192
Proporción del analizador de H2/C2 (ppm/%mol)	4,21	4,59	2,78
Conc. de hexeno (%mol)	1,74	2,14	2,41
Proporción del analizador de C6/C2	0,0249	0,0305	0,0350
Alimentación de C2 (kg/h) ((lb/h))	78,0 (172)	78,9 (174)	40,4 (89)
Proporción de flujo de H2/C2 (Mlb/lb)	0,185	0,197	0,106
Proporción de flujo de C6/C2	0,0988	0,1330	0,1347
IC5 (% en moles)	2,4	2,2	2,3
Conc. de N ₂ (%mol)	26,00	25,60	26,30
Velocidad de ventilación del reactor (kg/h) ((lb/h))	5,40 (11,90)	8,99 (19,82)	20,6 (45,33)
Presión del reactor (Mpa) ((psia)	2,17 (314,4)	2,17 (314,6)	2,00 (289,9)
Temperatura del lecho (grados C)	78,9	78,8	78,2
dp en el intercambiador (kPa) ((psi)	2,57 (0,373)	2,65 (0,385)	2,99 (0,433)
dp en la placa (m H ₂ O) (""H ₂ O))	92,07	92,45	96,76
Velocidad del gas (m/s) ((ft/s))	0,69 (2,25)	0,69 (2,25)	0,68 (2,24)
Peso del lecho (kg) ((lb))	315 (693,5)	315 (694,6)	312 (688,4)
Nivel del lecho (m) ((ft))	4,05 (13,3)	4,18 (13,7)	3,84 (12,6)
Densidad del lecho fluidizado (kg/m ³) ((lb/ft ³))	304 (18,96)	297 (18,51)	318 (19,88)
Pres. dif. sect. exp. (cm H ₂ O) ((pulgadas H ₂ O))	12,6 (4,98)	15,0 (5,91)	10,4 (4,08)
Velocidad de alimentación de cat. (segundos)	17,00	17,00	16,00
Velocidad de alimentación de cat. (g/h)	10,63	10,63	11,30
Eficiencia del alimentador de cat. (%)	0,94	0,94	0,94
Barrido con N ₂ con aditivo de continuidad (kg/h)	0,59 (1,3)	0,59 (1,3)	0,59 (1,3)
Lavado IC5 con aditivo de continuidad (kg/h) (lb/h)	1,81 (4,0)	1,81 (4,0)	1,63 (3,6)
Flujo de N ₂ al anillo con cat. (kg/h) (lb/h)	1,45 (3,2)	1,45 (3,2)	1,45 (3,2)
Flujo de N ₂ con cat. (kg/h) (lb/h)	1,36 (3,0)	1,36 (3,0)	1,36 (3,0)
Velocidad de producción (kg/h) ((lb/h)) Caídas	60,6 (133,5)	64,9 (143,0)	55,9 (123,3)
Equilibrio matl. actividad del cat. (g/g) Caídas	5700	6106	4955
Índice de fusión (I2)	4,86	6,17	2,20
HLMI (I21)	239,08	319,27	99,04
MFR (I21/I2)	49,19	51,75	45,02
Densidad (g/cc)	0,9319	0,9257	0,9254

5 Descripción del reactor de fase gaseosa de 33,66 cm (13,25 pulgadas) de diámetro

Se utilizó un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa de 0,35 metros de diámetro interno y 2,3 metros de altura del lecho para las polimerizaciones, con los resultados mostrados en la Tabla 15. El lecho fluidizado estaba formado por granulos de polímero, y se introdujeron las corrientes de alimentación gaseosas de etileno e hidrógeno junto con el comonomero de 1-hexeno líquido por debajo del lecho del reactor en la tubería de gas reciclado. Los caudales individuales de etileno, hidrógeno y 1-hexeno se controlaron para mantener unos objetivos de composición fijos. La concentración de etileno se controló para mantener una presión parcial de etileno constante. El hidrógeno se controló para mantener una proporción molar constante de hidrógeno respecto de etileno. Las concentraciones de todos los gases se midieron mediante un cromatógrafo de gases en línea para asegurar una composición relativamente

5 constante en la corriente de gas reciclado. El lecho de reacción de las partículas de polímero en crecimiento se mantuvo en un estado fluidizado mediante el flujo continuo de la alimentación de reposición y el gas reciclado a través de la zona de reacción. Para lograrlo, se usó una velocidad de gas superficial de 0,6-0,9 metros/seg. El lecho fluidizado se mantuvo a una altura constante retirando una porción del lecho a una velocidad igual a la velocidad de formación del producto particulado. La velocidad de producción de polímero estuvo en el intervalo de 15-25 kg/hora. El producto se retiró de manera semi-continua a través de una serie de válvulas hacia una cámara de volumen fijo. Este producto se purgó para retirar los hidrocarburos arrastrados y se trató con una pequeña corriente de nitrógeno humidificado para desactivar cualquier cantidad mínima de catalizador residual.

10 El catalizador sólido se dispersó en aceite mineral desgasificado y secado en forma de una suspensión del 18 %p nominal y se puso en contacto con la disolución de catalizador de ajuste durante unos segundos a minutos antes de inyectarlo directamente en el lecho fluidizado mediante el uso de nitrógeno purificado e isopentano como portadores de una manera que produce una efervescencia de nitrógeno en el líquido y la pulverización para ayudar a dispersar el catalizador. El catalizador de ajuste se proporcionó inicialmente en forma de una disolución, y se diluyó sustancialmente con isopentano a una concentración de aproximadamente 0,015 %p antes de mezclarlo en línea con el componente catalizador en suspensión de manera continua antes de la inyección en el reactor. Las alimentaciones relativas del catalizador de suspensión y el catalizador de ajuste se controlaron para lograr una proporción de alimentación objetivo de sus metales de polimerización activos, y las alimentaciones se ajustaron en consecuencia respecto de la velocidad de producción de polímero global y las cantidades relativas de polímero producidas por cada catalizador, basadas hasta cierto punto en el índice de flujo de polímero, MFR y la densidad, a la vez que también se manipulaba la temperatura de reacción y las composiciones de los gases en el reactor. El lecho de reacción de las partículas de polímero en crecimiento se mantuvo en un estado fluidizado haciendo fluir continuamente la alimentación de reposición y el gas reciclado a través de la zona de reacción a una velocidad de gas superficial en el intervalo de aproximadamente 0,61 a 0,67 m/seg (2,0 a 2,2 pies/seg). El reactor se hizo funcionar a una presión total de aproximadamente 2413 kPa relativos (350 psig). Para mantener una temperatura constante del lecho fluidizado en el reactor, la temperatura del gas reciclado se ajustó continuamente aumentándola o disminuyéndola haciendo pasar el gas recirculado a través de los tubos de un intercambiador de calor de carcasa y tubos con agua de refrigeración en el lado de la carcasa para adaptarse a cualquier cambio en la tasa de generación de calor debido a la polimerización.

20 Se alimentó una mezcla en suspensión de agentes antiestáticos en aceite mineral desgasificado y secado (1:1 de estearato de aluminio:N-nonildietanolamina a una concentración del 20 %p) en el reactor mediante el uso de una mezcla de iso-pentano y nitrógeno a una velocidad adecuada para lograr una concentración de entre 38 y 123 ppm en peso de agentes antiestáticos en el lecho fluidizado. (fila 128) Se empleó opcionalmente isopentano y/o nitrógeno para ayudar a transportar y dispersar la mezcla en suspensión de agente antiestático hacia el lecho fluidizado del reactor a través de un tubo ladrón de inyección con un diámetro externo de 0,318 cm (1/8 pulgadas) a 0,476 cm (3/16 pulgadas) que se prolongaba unos centímetros en el lecho desde la pared lateral del reactor.

35 El lecho fluidizado se mantuvo a una altura constante retirando una porción del lecho a una velocidad igual a la velocidad de formación del producto particulado. El producto se retiró semi-continuamente a través de una serie de válvulas hacia una cámara de descarga de volumen fijo. Este producto se purgó para retirar los hidrocarburos arrastrados y se trató con una pequeña corriente de nitrógeno humidificado inmediatamente después de la descarga hacia un tambor receptor Fiberpack para desactivar cualquier cantidad mínima de catalizador y co-catalizador residual.

40 Todos los valores numéricos son "aproximadamente" el valor indicado, y tienen en cuenta el error experimental y las variaciones que esperaría una persona que tenga una experiencia habitual en la técnica. Además, se han definido varios términos anteriormente. En la medida en que un término utilizado en una reivindicación no se defina anteriormente, se le debe dar la definición más amplia que las personas expertas en la técnica pertinente hayan dado a ese término como se refleja en al menos una publicación impresa o patente expedida.

45 Tabla 15: Experimentos de polimerización en un reactor en fase gaseosa de 33,66 cm de diámetro

Ejemplo de polimerización	1	2	3A	3B
Metaloceno de ajuste	Ninguno	Ninguno	IV-A/B	IV-A/B
Catalizador base	SD-(III)	SD-(III)	SD-(III)	SD-(III)
Datos medios de renovación del lecho parcial	1,81	1,80	1,74	2,22
BTOs parciales	17,22	5,40	6,95	5,18
Velocidad de prod. (kg/h) ((lbs/h))	12,0 (26,5)	11,9 (26,3)	11,3 (24,9)	9,43 (20,8)
Tiempo de residencia (h)	3,31	3,33	3,45	4,06
Presión parcial de C2 (MPa) ((psia))	1,52 (220,2)	1,52 (220,5)	1,52 (220,3)	1,52 (220,0)
Presión parcial de C2 (MPa) ((Bar))	1,50 (14,99)	1,50 (15,01)	1,50 (14,99)	1,50 (14,98)
Proporción de conc. de H2/C2 (ppm/%m)	4,61	3,84	3,74	3,74
Proporción de conc. de C6/C2 (m/m)	0,01527	0,01539	0,01835	0,01729
Etileno (%mol)	61,03	61,05	61,34	61,26
Isopentano (%mol)	12,06	12,16	12,35	12,35
Nitrógeno (%mol)	26,75	26,56	26,47	26,58

ES 2 786 323 T3

Alimentación de isopentano (kg/h) ((lb/h))	5,45 (12,01)	5,45 (12,01)	5,45 (12,01)	5,45 (12,01)
Presión del reactor (Mpa) ((psig))	2,41 (349,07)	2,41 (349,06)	2,41 (349,19)	2,41 (349,18)
Temperatura del reactor (°C)	85,00	84,99	85,00	85,00
Peso del lecho (kg) ((lbs))	39,7 (87,6)	39,8 (87,8)	39,0 (85,9)	38,2 (84,2)
Nivel del lecho (m) ((ft))	1,96 (6,43)	1,90 (6,23)	2,26 (7,41)	2,50 (8,19)
Conc. de aditivo de continuidad (prod. ppmw)	54,4	73,4	75,3	90,3
Flujo de disolución de ajuste (g/h)			120,0	79,7
Flujo de catalizador de ajuste (g/h)			0,0180	0,0119
Caudal de cat. en suspensión	9,50	10,00	7,00	7,00
Flujo IC5 en tubo interno de cat. suspensión (kg/h) ((lb/h))	1,37 (3,01)	1,36 (3,00)	1,36 (3,00)	1,36 (3,00)
Flujo N ₂ en tubo interno de cat. suspensión (kg/h) ((lb/h))	2,27 (5,00)	2,27 (5,00)	2,27 (5,00)	2,27 (5,00)
Flujo IC5 en tubo externo de cat. suspensión (kg/h) ((lb/h))	5,45 (12,01)	5,45 (12,01)	5,45 (12,01)	5,45 (12,01)
Flujo N ₂ en tubo externo de cat. suspensión (kg/h) ((lb/h))	2,28 (5,02)	2,27 (5,01)	2,28 (5,02)	2,27 (5,00)
Flujo pleno (kg/h) ((lb/h))	28,1 (62,01)	28,4 (62,56)	26,5 (58,42)	25,6 (56,40)
Índice de fusión (dg/min)	0,73	0,49	1,68	1,01
MI-5 (dg/min)	2,12	1,38	5,75	3,10
Índice de fusión a carga alta (dg/min)	18,2	11,7	83,2	37,0
MFR (HLMI/MI)	25,0	23,9	49,4	36,6
MFR I21/I5	8,6	8,4	14,5	11,9
Densidad (g/cc)	0,9201	0,9194	0,9340	0,9281
Densidad aparente (kg/m ³) ((lb/ft ³))	384 (24,00)	392 (24,50)	519 (32,40)	503 (31,43)
Densidad aparente vertida (g/cc)	0,3846	0,3926	0,5192	0,5037
Prod. Cat. (eq. matl)	7.801	7.373	9.956	8.300

Tabla 15 (continuación): Experimentos de polimerización en un reactor en fase gaseosa de 33,66 cm de diámetro

Ejemplo de polimerización	4B	4A	5B	5A
Metaloceno de ajuste	IV-C	IV-C	IV-D	IV-D
Catalizador base	SD-(III)	SD-(III)	SD-(III)	SD-(III)
Datos medios de renovación del lecho parcial	2,13	3,00	2,12	2,63
BTOs parciales	5,68	6,00	5,65	5,26
Velocidad de prod. (kg/hr) ((lbs/h))	9,34 (20,6)	9,93 (21,9)	9,39 (20,7)	8,71 (19,2)
Tiempo de residencia (hrs)	4,22	4,00	4,25	4,56
Presión parcial de C2 (MPa) ((psia))	1,52 (220,0)	1,52 (220,0)	1,52 (220,0)	1,52 (220,2)
Presión parcial de C2 (MPa) ((Bar))	1,50 (14,98)	1,50 (14,97)	1,50 (14,98)	1,50 (14,99)
Proporción de conc. de H2/C2 (ppm/%m)	3,78	3,78	3,80	3,74
Proporción de conc. de C6/C2 (m/m)	0,01742	0,01823	0,01614	0,01709
Etileno (%mol)	60,95	60,79	60,97	61,29
Isopentano (%mol)	12,30	12,31	12,26	12,42
Nitrógeno (%mol)	26,46	26,31	26,58	26,49
Alimentación de isopentano (kg/h) ((lb/h))	5,45 (12,01)	5,45 (12,01)	5,45 (12,01)	5,45 (12,01)
Presión del reactor (Mpa) ((psig))	2,41 (349,19)	2,41 (349,15)	2,41 (349,16)	2,41 (349,16)
Temperatura del reactor (°C)	85,00	85,00	85,00	85,00
Peso del lecho (kg) ((lbs))	39,4 (86,9)	39,7 (87,6)	39,8 (87,8)	39,7 (87,6)
Nivel del lecho (m) ((ft))	2,30 (7,55)	2,12 (6,96)	2,00 (6,56)	2,05 (6,74)
Conc. de aditivo de continuidad (prod. ppmw)	91,0	85,5	90,7	97,6
Flujo de disolución de ajuste (g/h)	80,0	120,0	80,0	119,8
Flujo de catalizador de ajuste (g/h)	0,0120	0,0180	0,0120	0,0180
Caudal de cat. en suspensión	7,00	7,00	7,00	7,00
Flujo IC5 en tubo interno de cat. en suspensión (kg/h) ((lb/h))	1,36 (3,00)	1,36 (3,00)	1,36 (3,00)	1,36 (3,00)
Flujo N ₂ en el tubo interno de cat. en suspensión (kg/h) ((lb/h))	2,27 (5,00)	2,27 (5,00)	2,27 (5,00)	2,27 (5,00)
Flujo IC5 en tubo externo de cat. en suspensión (kg/h) ((lb/hr))	5,45 (12,01)	5,45 (12,01)	5,45 (12,01)	5,45 (12,01)
Flujo N ₂ en tubo externo de cat. en suspensión (kg/h) ((lb/h))	2,29 (5,04)	2,28 (5,02)	2,28 (5,02)	2,28 (5,03)
Flujo pleno (kg/h) ((lb/h))	25,1 (55,29)	25,7 (56,68)	26,5 (58,46)	26,6 (58,70)
Índice de fusión (dg/min)	1,23	1,72	0,914	1,090
MI-5 (dg/min)	3,59	5,22	2,528	3,101
Índice de fusión a carga alta (dg/min)	35,9	57,0	21,3	27,8
MFR (HLMI/MI)	29,1	33,1	23,3	25,5
MFR I21/I5	10,0	10,9	8,4	9,0
Densidad (g/cc)	0,9274	0,9315	0,9221	0,9238

ES 2 786 323 T3

Densidad aparente (kg/m ³) ((lb/ft ³))	481 (30,03)	495 (30,93)	486 (30,33)	503 (31,42)
Densidad aparente vertida (g/cc)	0,4813	0,4956	0,4861	0,5036
Prod. Cat. (eq. matl)	8.233	8.767	8.267	7.680

Tabla 15 (continuación): Experimentos de polimerización en un reactor en fase gaseosa de 33,66 cm de diámetro

Ejemplo de polimerización	6B	6A	3C-1	3C-2
Metaloceno de ajuste	V-A	V-A	IV-A/B	IV-A/B
Catalizador base	SD-(III)	SD-(III)	SD-(III)	SD-(III)
Datos medios de renovación del lecho parcial	1,40	1,88	1,02	1,38
BTOs parciales	4,19	5,02	3,07	3,46
Velocidad de prod. (kg/h) ((lb/h))	20,4	18,1	29,7	20,0
Tiempo de residencia (h)	4,30	4,78	2,93	4,34
Presión parcial de C2 (MPa) ((psia))	1,51 (219,7)	1,52 (220,0)	1,53 (221,2)	1,52 (220,0)
Presión parcial de C2 (MPa) ((Bar))	1,50 (14,96)	1,50 (14,98)	1,51 (15,06)	1,50 (14,98)
Proporción de conc. de H2/C2 (ppm/%m)	3,76	3,75	3,55	3,77
Proporción de conc. de C6/C2 (m/m)	0,01595	0,01724	0,01692	0,01953
Etileno (%mol)	61,02	61,03	61,47	60,84
Isopentano (%mol)	12,29	12,43	12,21	12,09
Nitrógeno (%mol)	26,72	26,35	26,32	26,47
Alimentación de isopentano (kg/h) ((lb/h))	5,45 (12,02)	5,45 (12,01)	5,45 (12,02)	5,45 (12,02)
Presión del reactor (Mpa) ((psig))	349,15	349,12	349,18	349,17
Temperatura del reactor (°C)	85,00	85,00	84,99	85,00
Peso del lecho (kg) ((lbs))	39,9 (87,9)	39,2 (86,5)	39,5 (87,1)	39,4 (86,8)
Nivel del lecho (m) ((ft))	2,05 (6,71)	2,14 (7,01)	2,08 (6,81)	2,18 (7,15)
Conc. de aditivo de continuidad (prod. ppmw)	91,7	103,6	63,2	93,7
Flujo de disolución de ajuste (g/h)	100,0	150,0	80,0	80,0
Flujo de catalizador de ajuste (g/h)	0,0150	0,0225	0,0120	0,0120
Caudal de cat. en suspensión	7,00	7,00	7,50	5,00
Flujo de IC5 en el tubo interno de cat. en suspensión (kg/h) ((lb/h))	1,36 (3,00)	1,36 (3,00)	1,37 (3,01)	1,36 (3,00)
Flujo de N ₂ en el tubo interno de cat. en suspensión (kg/h) ((lb/h))	2,27 (5,00)	2,27 (5,00)	2,27 (5,00)	2,27 (5,00)
Flujo de IC5 en el tubo externo de cat. en suspensión (kg/h) ((lb/h))	5,45 (12,02)	5,45 (12,01)	5,45 (12,02)	5,45 (12,02)
Flujo de N ₂ en el tubo externo de cat. en suspensión (kg/h) ((lb/h))	2,28 (5,02)	2,28 (5,03)	2,26 (4,99)	2,28 (5,03)
Flujo pleno (kg/h) ((lb/h))	27,1 (59,81)	27,1 (59,74)	30,1 (66,36)	29,6 (65,32)
Índice de fusión (dg/min)	0,602	0,702	0,401	0,287
MI-5 (dg/min)	1,640	1,994	1,183	0,851
Índice de fusión a carga alta (dg/min)	14,6	19,0	13,4	10,8
MFR (HLMI/MI)	24,3	27,1	33,5	37,8
MFR I21/I5	8,9	9,5	11,4	12,7
Densidad (g/cc)	0,9201	0,9234	0,9232	0,9206
Densidad aparente (kg/m ³) ((lb/ft ³))	485 (30,25)	493 (30,77)	493 (30,80)	519 (32,40)
Densidad aparente vertida (g/cc)	0,4848	0,4930	0,4936	0,5192
Prod. Cat. (eq. matl)	8.178	7.233	11.076	11.200

REIVINDICACIONES

1. Un método para seleccionar catalizadores para producir una poliolefina específica de un producto mediante el uso de un diagrama de índice de polidispersidad de mezcla (bPDI), que comprende:

5 generar una pluralidad de polímeros para al menos dos catalizadores, en donde cada polímero se genera en una proporción diferente de hidrógeno respecto de etileno en presencia de cada uno de los al menos dos catalizadores, en donde uno de los al menos dos catalizadores genera un polímero de mayor peso molecular y otro de los al menos dos catalizadores genera un polímero de menor peso molecular;

10 calcular una fracción en peso del polímero de menor peso molecular (Flmw) y una fracción en peso del polímero de mayor peso molecular (Fhmw) a partir de la cantidad de polímero generado mediante el primer catalizador a cada proporción de hidrógeno respecto de etileno y la cantidad de polímero generado mediante el segundo catalizador a cada proporción de hidrógeno respecto de etileno;

medir el peso molecular medio en peso y el PDI para cada polímero;

15 determinar la relación entre el peso molecular medio en peso de los polímeros generados mediante cada uno de los al menos dos catalizadores y la proporción de hidrógeno respecto de etileno, en donde se determina la relación entre el peso molecular medio en peso y la proporción de hidrógeno respecto de etileno para un catalizador a partir de un ajuste lineal de la fórmula:

$$1/M_w = \text{Intersección} + \text{Pendiente} * (H_2/C_2);$$

20 calcular un peso molecular medio en peso para el polímero de mayor peso molecular (h_mw) y un peso molecular medio en peso para el polímero de menor peso molecular (l_mw) a partir de la relación del peso molecular medio en peso y la proporción de hidrógeno respecto de etileno; y

generar una familia de curvas de bPDI para los polímeros que se producirían mediante el uso de una pluralidad de proporciones de una mezcla de los al menos dos catalizadores para cada una de una pluralidad de proporciones de hidrógeno respecto de etileno, que comprende generar una curva de bPDI mediante el uso de la relación

$$bPDI = [Flmw + Fhmw * (h_{mw}/l_{mw})] * [Flmw * IPDI + Fhmw * hPDI * (l_{mw}/h_{mw})],$$

25 donde:

IPDI es la polidispersidad del componente de polímero de menor peso molecular;

hPDI es la polidispersidad del componente de polímero de mayor peso molecular; y

IPDI y hPDI se miden para cada polímero;

30 seleccionar una proporción para una mezcla de al menos dos catalizadores que genera un polímero que tiene un bPDI que coincide con un proceso de fabricación de polímero; y

confirmar la proporción de los al menos dos catalizadores generando un polímero a cada una de la pluralidad de proporciones de hidrógeno respecto de etileno.

2. El método de la reivindicación 1, que comprende:

35 calcular una proporción b como la proporción entre la intersección de un primer catalizador y la intersección para un segundo catalizador;

calcular una proporción m como la proporción de la pendiente del primer catalizador respecto de la pendiente del segundo catalizador;

donde:

la proporción b/proporción m para la mezcla de catalizadores es menor de aproximadamente 2;

40 la proporción b para la mezcla de catalizadores es mayor de aproximadamente 5;

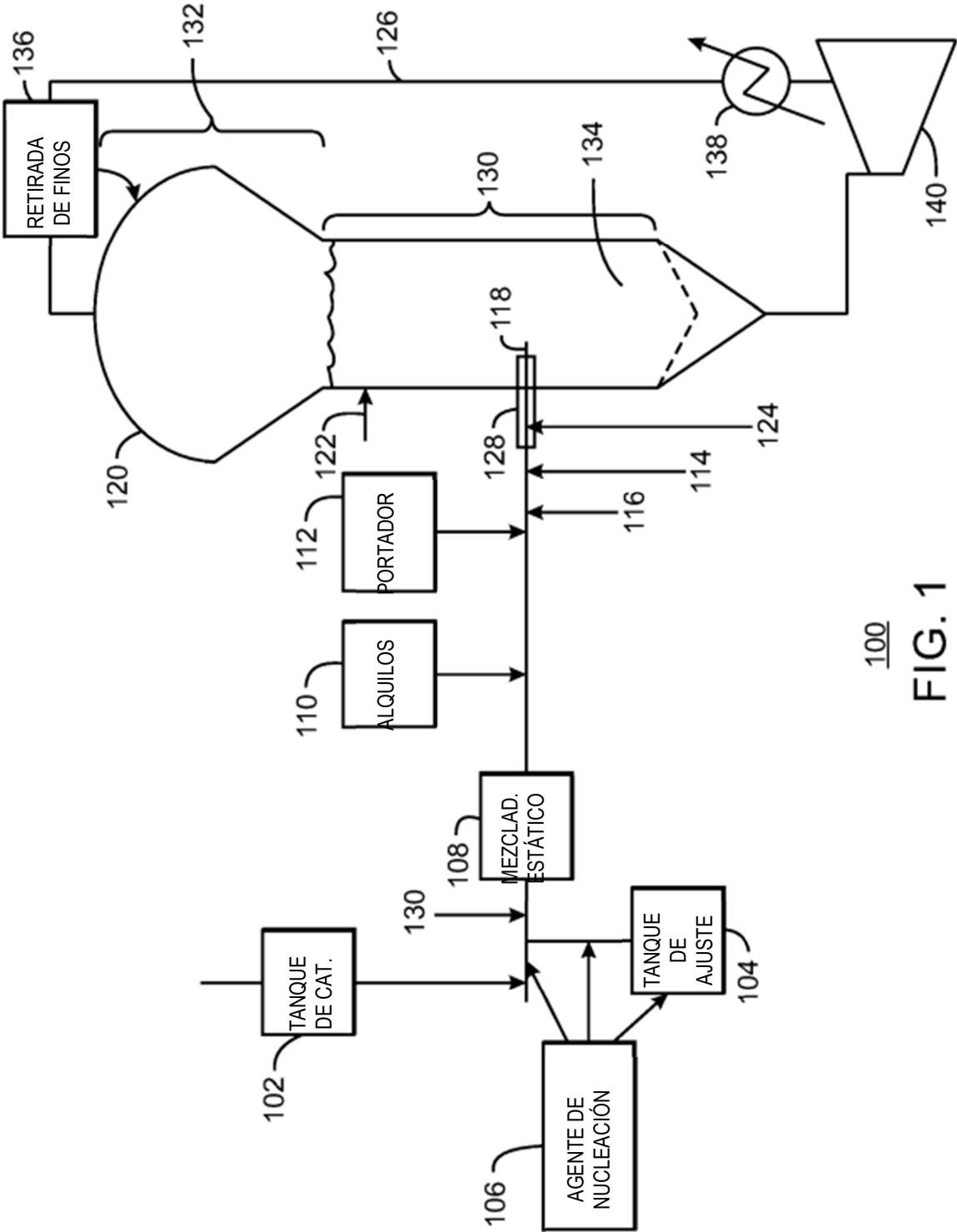
la proporción m para la mezcla de catalizadores es mayor de aproximadamente 5;

una polidispersidad del polímero de menor peso molecular (IPDI) es mayor de aproximadamente 3,0; y

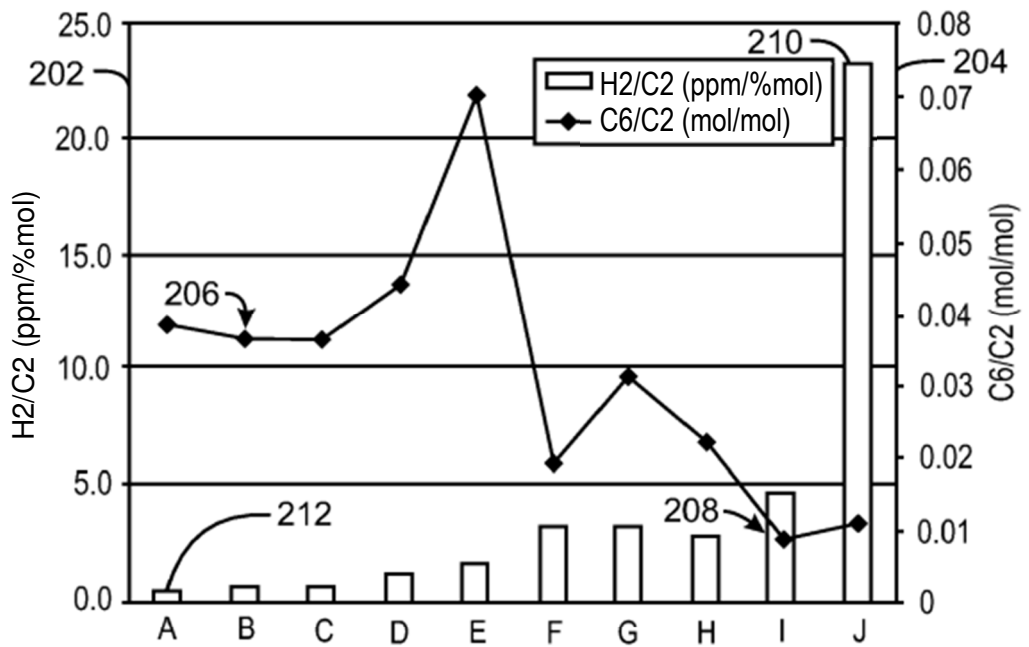
una polidispersidad del polímero de mayor peso molecular (hPDI) es mayor de aproximadamente 3,0.

45 3. El método de la reivindicación 1, en el que el proceso de fabricación de polímeros comprende moldeo por soplado, moldeo por inyección, soplado de película o rotomoldeo.

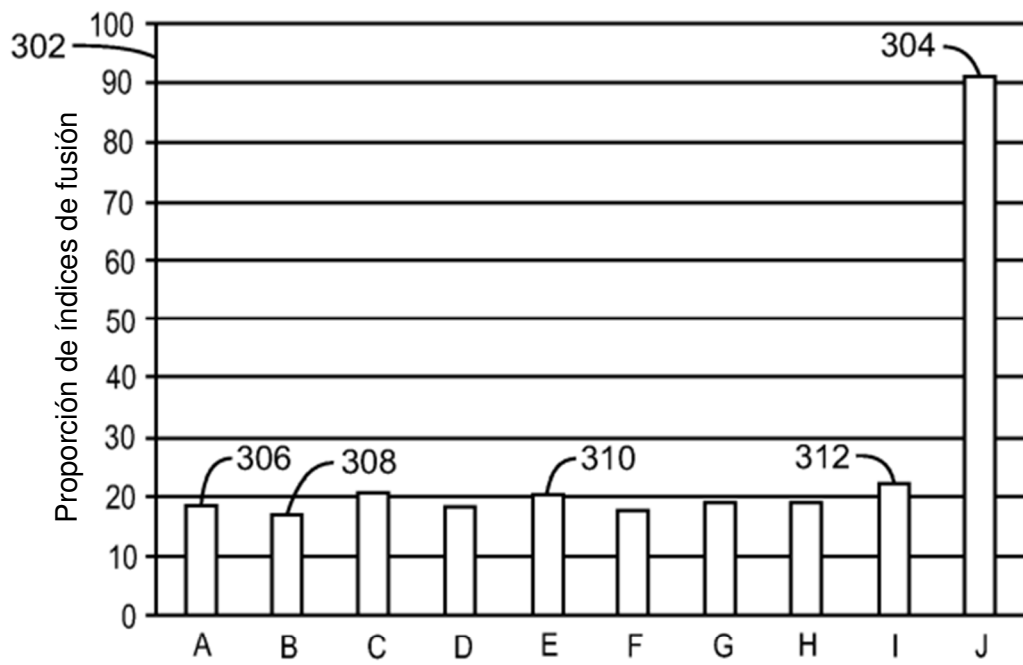
4. El método de la reivindicación 1, en el que el valor de una proporción de incorporación de comonomero/etileno para uno de los al menos dos catalizadores es menor de aproximadamente 0,8 veces la proporción de incorporación de comonomero/etileno del otro de los al menos dos catalizadores.
5. El método según la reivindicación 1, en el que el valor de la proporción de incorporación de comonomero/etileno para uno de los al menos dos catalizadores es menor de aproximadamente 0,25 veces la proporción de incorporación de comonomero/etileno del otro de los al menos dos catalizadores.



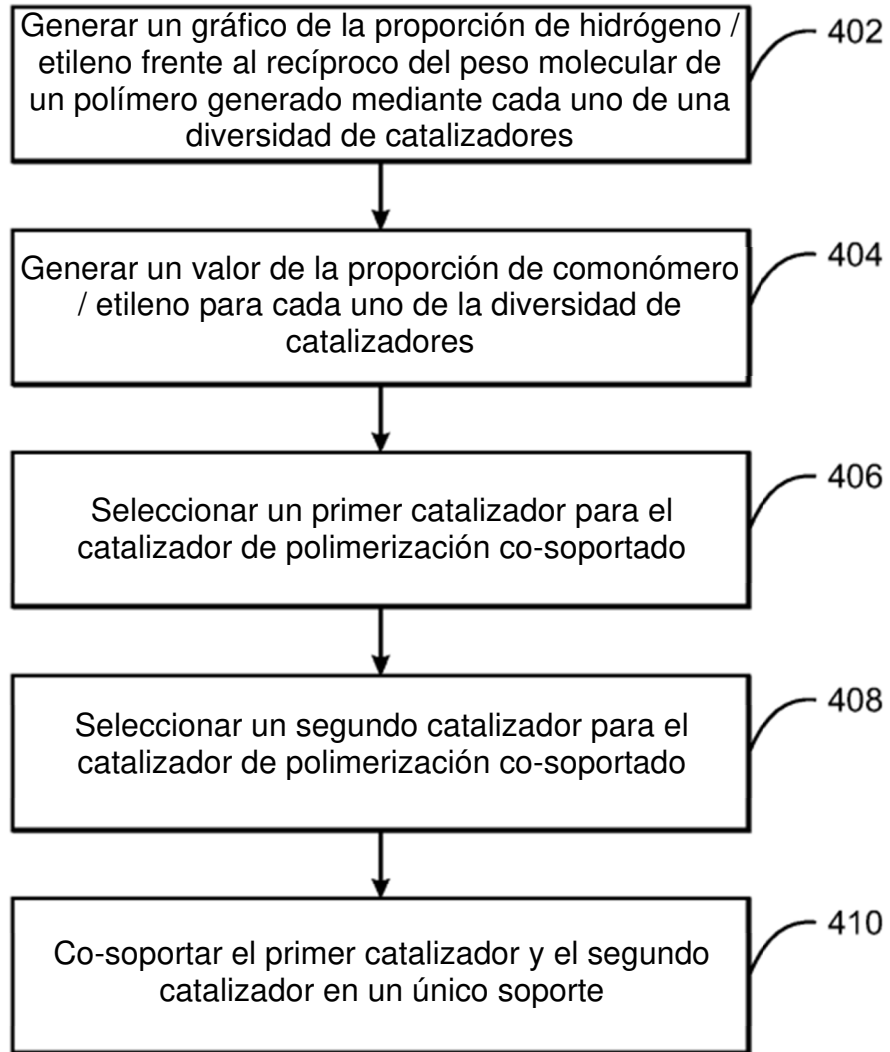
100
FIG. 1



200
 FIG. 2



300
FIG. 3



400
FIG. 4

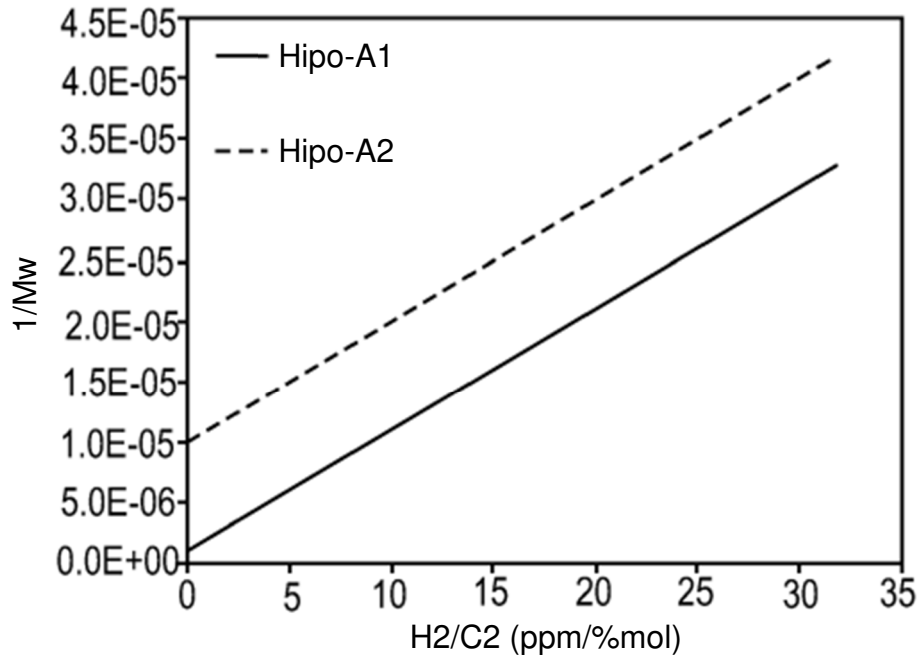


FIG. 5A

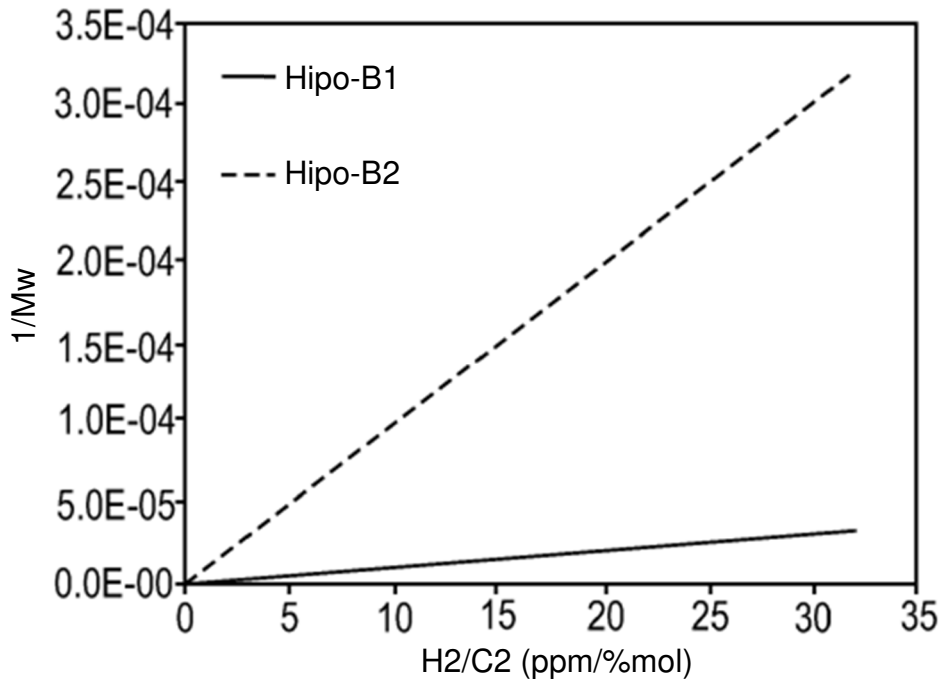


FIG. 5B

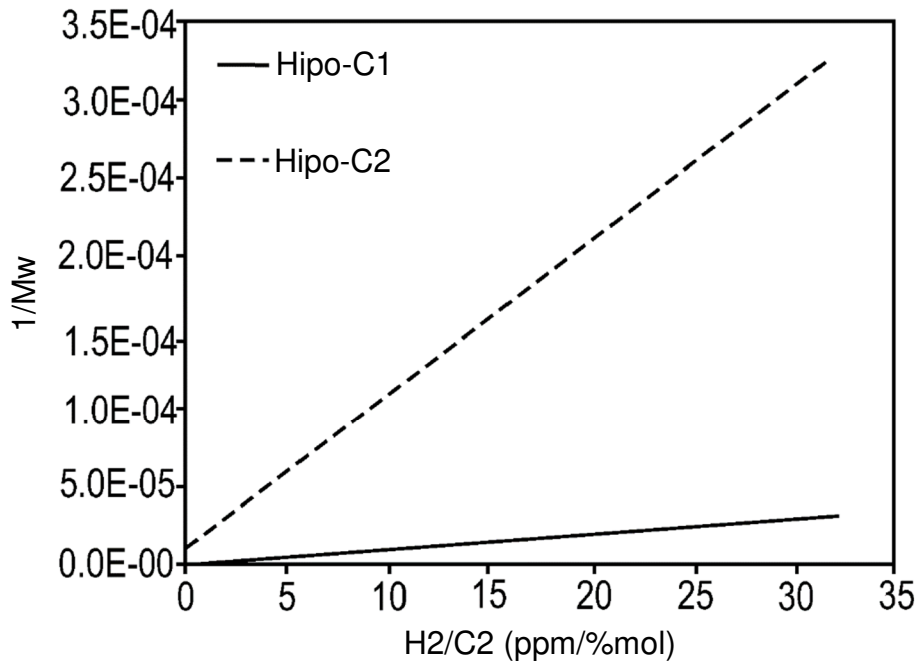


FIG. 5C

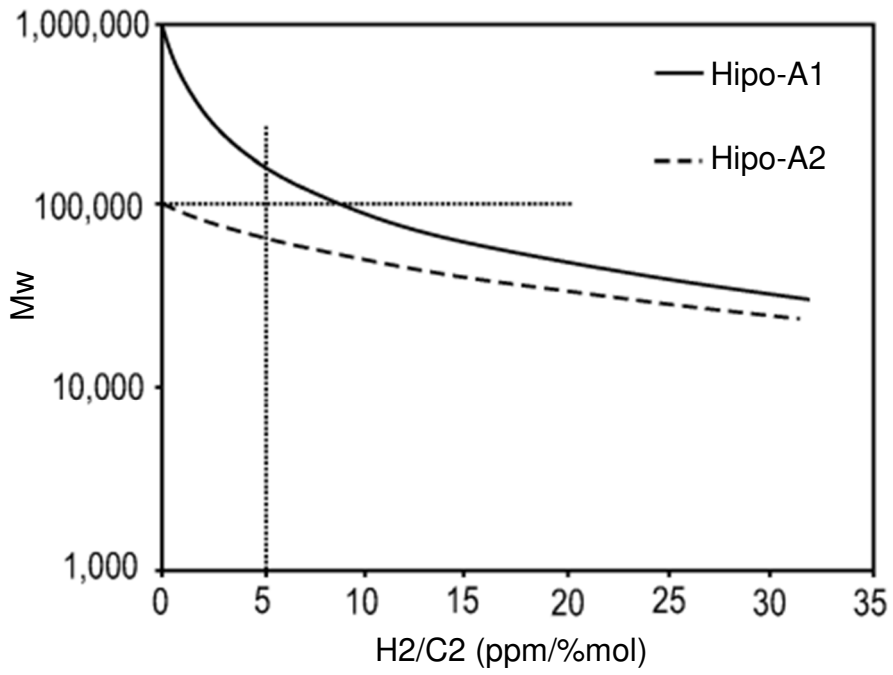


FIG. 6A

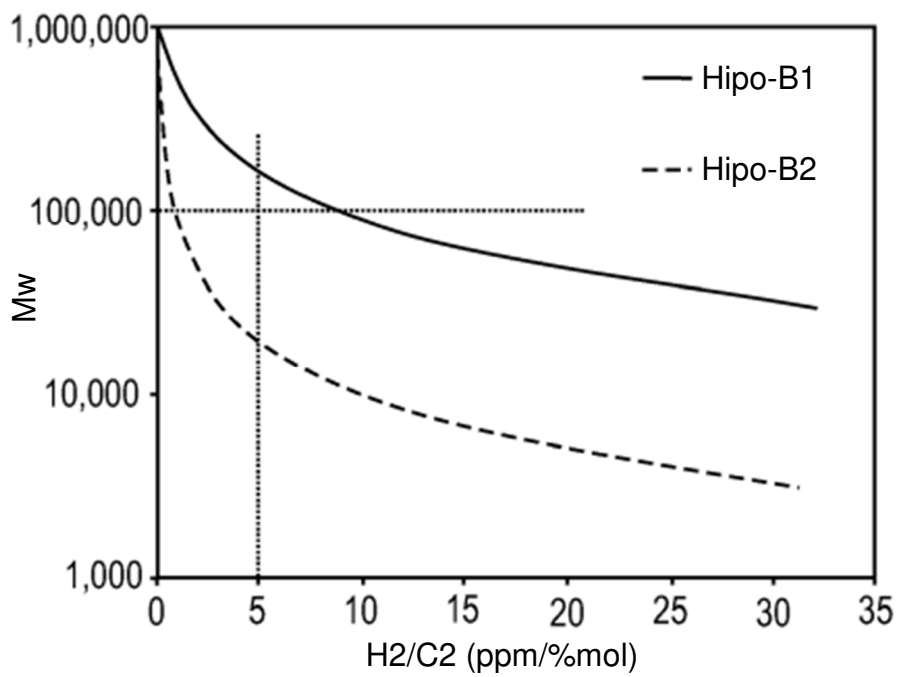


FIG. 6B

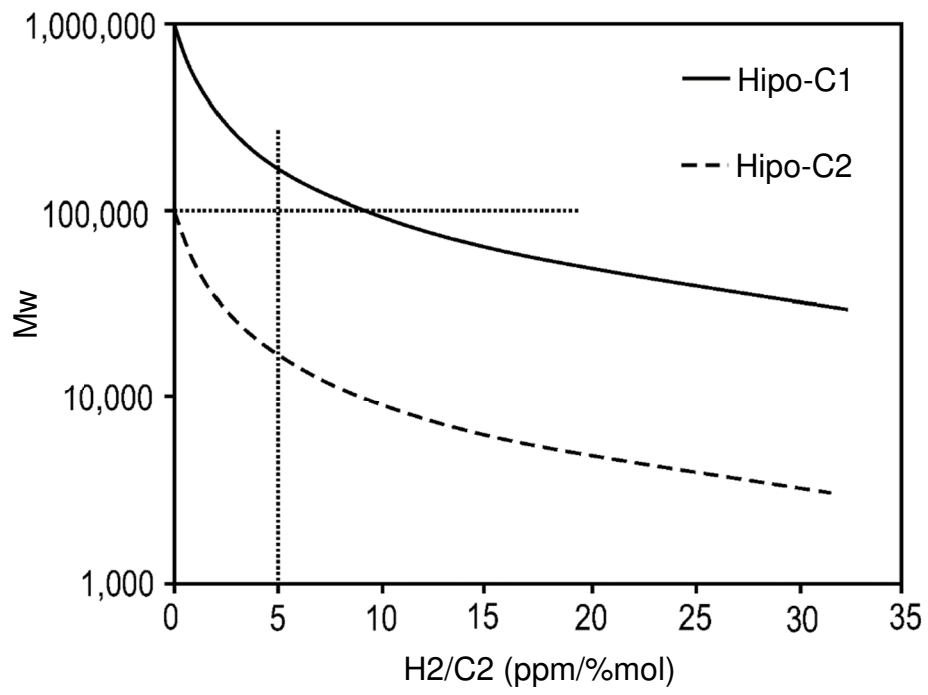


FIG. 6C

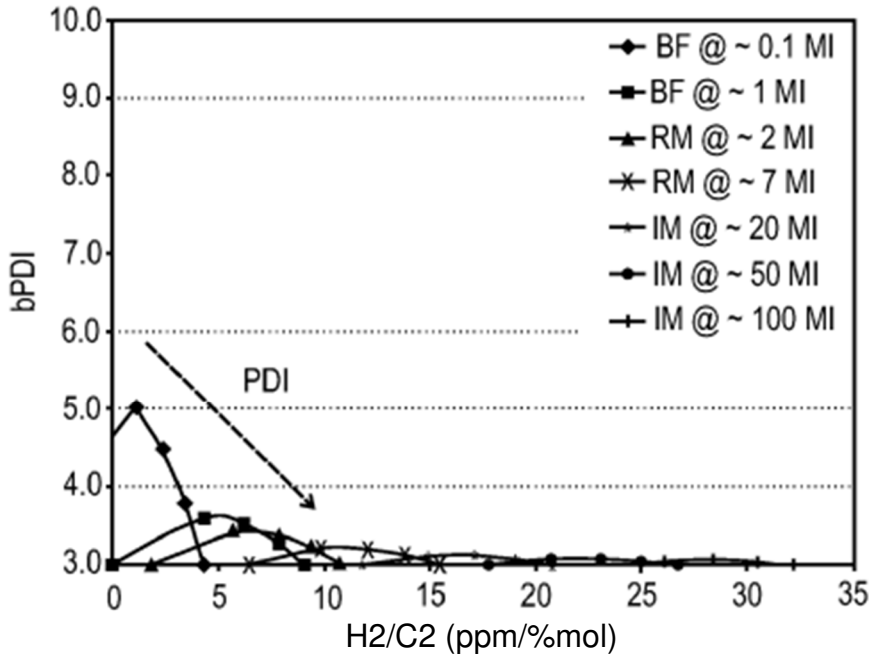


FIG. 7A

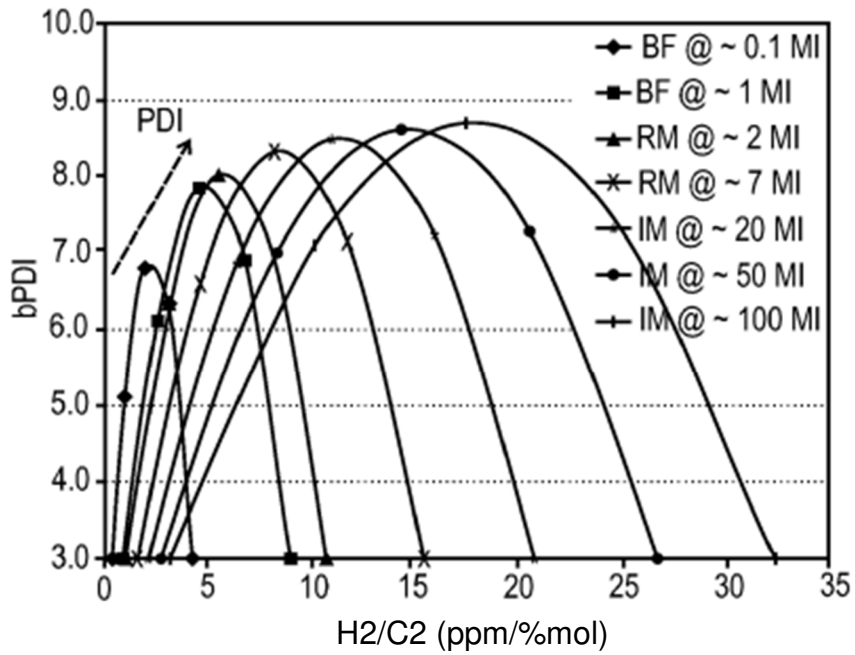


FIG. 7B

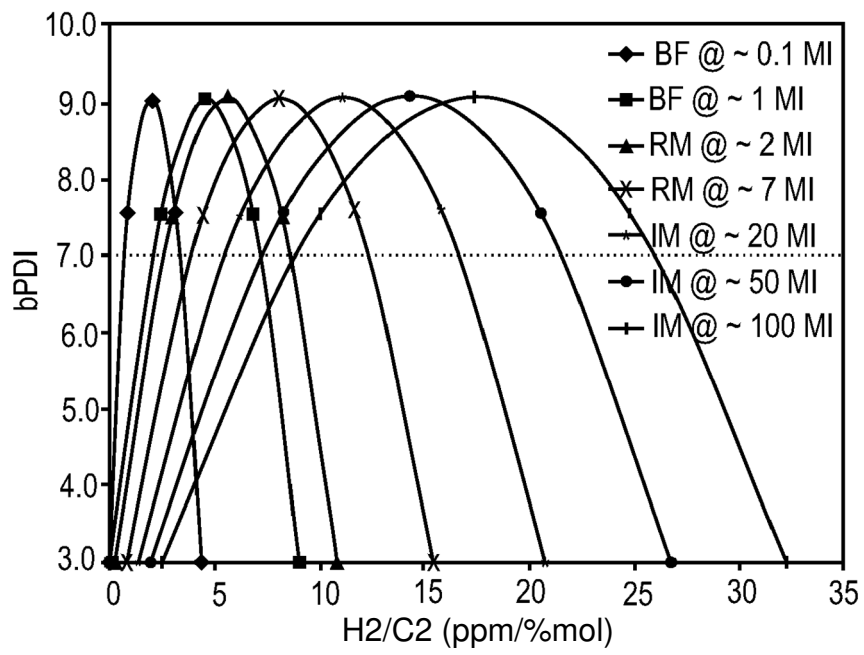
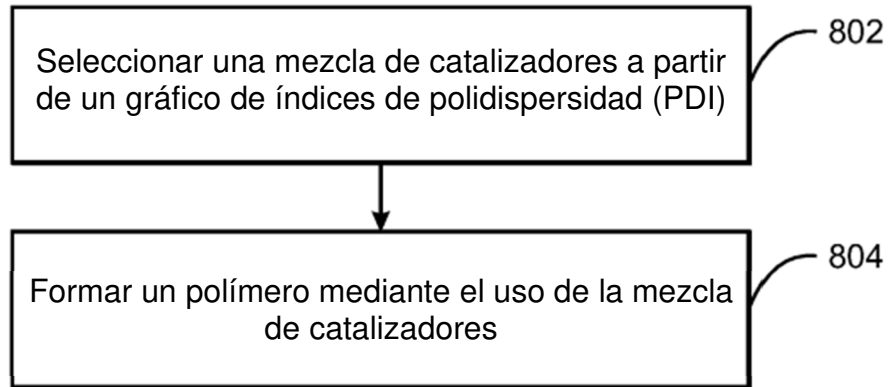
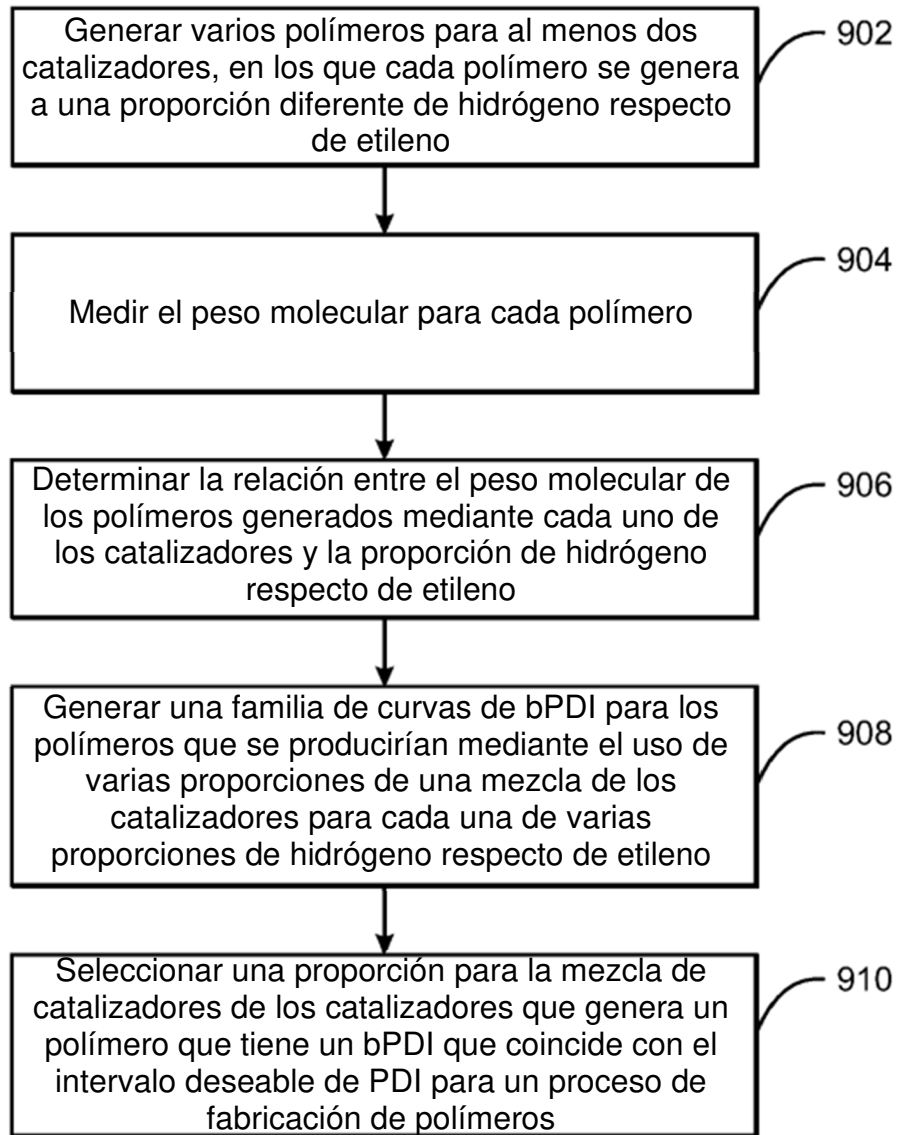


FIG. 7C



800
FIG. 8



900

FIG. 9