(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 798 648**

(51) Int. CI.:

C08F 2/01 (2006.01)
C08F 2/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.08.2016 PCT/US2016/047844**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **06.04.2017 WO17058385**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.08.2016 E 16762923 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020 EP 3356424**

(54) Título: **Polimerización que usa un termointercambiador en espiral**

(30) Prioridad:

29.09.2015 US 201562234518 P
19.01.2016 EP 15197445

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.12.2020

(73) Titular/es:

EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC. (100.0%)
5200 Bayway Drive
Baytown, TX 77520, US

(72) Inventor/es:

REIMERS, JAY, L.;
LAWSON, KEVIN, W.;
JIANG, PEIJUN y
KISS, GABOR

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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

Polimerización que usa un termointercambiador en espiral

Campo de la invención

Esta invención se refiere a nuevos procedimientos de polimerización que usan un termointercambiador en espiral.

Antecedentes de la invención

Los procedimientos de polimerización para producir polímeros, tales como poliolefinas, pueden ser muy exotérmicos, requiriendo así la retirada de calor durante el procedimiento de polimerización. Típicamente, se han usado termointercambiadores de envuelta y tubo para retirar calor de procedimientos de polimerización. Por ejemplo, el documento US 5,977,251 divulga generalmente un procedimiento de polimerización que utiliza uno o más termointercambiadores de envuelta y tubo. Sin embargo, existe una gran caída de presión asociada con los termointercambiadores de envuelta y tubo debido a la gran capacidad volumétrica necesaria para proporcionar suficiente superficie específica para la termotransferencia en termointercambiadores de envuelta y tubo. Además, un termointercambiador de envuelta y tubo también puede requerir estructuras internas o mezcladores estáticos para alcanzar un coeficiente de termotransferencia aceptable, lo que incrementa la ya gran caída de presión, dando como resultado en velocidades de recirculación y velocidades de producción limitadas.

El documento WO 00/61644 divulga un método para producir continuamente polímeros comprendidos por compuestos vinilaromáticos por medio de polimerización en masa o polimerización en disolvente, en el que los materiales de alimentación se alimentan a un termointercambiador en espiral y se hacen reaccionar en el mismo. El documento US 6,117,939 divulga un procedimiento para preparar una dispersión acuosa de polímero mediante polimerización por radicales libres basada en iniciador de dos compuestos diferentes que tienen diferente solubilidad individual en agua, procedimiento en el que la mezcla de reacción se agita mediante un circuito externo que conduce desde y de nuevo hacia el recipiente de reacción y comprende al menos una bomba de baja cizalladura y al menos un termointercambiador que tiene un perfil de flujo esencialmente laminar. Otras referencias de interés incluyen: EP 0 926 161, WO 97/36942, US 5,977,251, WO 2015/040522, US 8.431.096, US 8.153.757 y US 8,153,757.

Así, existe una necesidad en la especialidad de procedimientos de polimerización nuevos y mejorados, que sean capaces de una retirada de calor suficiente de modo que no afecte significativamente a las velocidades de producción. Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar procedimientos de polimerización en los que la retirada suficiente de calor de la reacción se consiga mediante termointercambiadores con capacidades de termotransferencia incrementadas, menores impactos y caídas de presión inferiores.

Compendio de la invención

Esta invención se refiere a un procedimiento de polimerización según se define en la reivindicación 1, preferiblemente un procedimiento de polimerización en solución para formar un polímero, que comprende poner en contacto, en una fase en solución, un monómero y un sistema catalítico en una zona de reacción que comprende al menos un termointercambiador en espiral y recuperar polímero, en el que el monómero, el sistema catalítico y el polímero fluyen a través del al menos un termointercambiador en espiral en una dirección de flujo transversal con relación a las espirales del al menos un termointercambiador en espiral.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1a ilustra un termointercambiador en espiral en un reactor, según una realización de la invención.

La Figura 1b ilustra una vista en alzado del termointercambiador en espiral de la Figura 1a.

La Figura 2 ilustra un termointercambiador en espiral, según otra realización de la invención.

La Figura 3 ilustra dos termointercambiadores en espiral en un reactor, según otra realización de la invención.

La Figura 4 ilustra múltiples termointercambiadores en espiral, según otra realización de la invención.

La Figura 5 es un diagrama de un sistema de un procedimiento de polimerización, según otra realización de la invención.

Descripción detallada de la invención

I. Definiciones

Para facilitar una comprensión de la presente invención, se define posteriormente un número de términos y expresiones.

Según se usan en la presente divulgación y las reivindicaciones, las formas singulares "un", "uno(a)" y "el (la)" incluyen formas plurales a menos que el contexto dicte claramente otra cosa. El término "y/o", según se usa en una

expresión tal como "A y/o B" en la presente memoria, está destinado a incluir "A y B", "A o B", "A" y "B".

Para los propósitos de esta invención y las reivindicaciones de la misma, el nuevo esquema de numeración para los Grupos de la Tabla Periódica se usa según se describe en CHEMICAL AND ENGINEERING NEWS, 63(5), pg. 27 (1985). Por lo tanto, un "metal del grupo 4" es un elemento del grupo 4 de la Tabla Periódica, p. ej., Hf, Ti o Zr.

Según se usa en la presente memoria, la expresión "al menos una porción de" significa > 0 a 100,0% en peso de la composición a la que se refiere la expresión. La expresión "al menos una porción de" se refiere a una cantidad ≤ aproximadamente 1,0% en peso, ≤ aproximadamente 2,0% en peso, ≤ aproximadamente 5,0% en peso, ≤ aproximadamente 10,0% en peso, ≤ aproximadamente 20,0% en peso, ≤ aproximadamente 25,0% en peso, ≤ aproximadamente 30,0% en peso, ≤ aproximadamente 40,0% en peso, ≤ aproximadamente 50,0% en peso, ≤ aproximadamente 60,0% en peso, ≤ aproximadamente 70,0% en peso, ≤ aproximadamente 75,0% en peso, ≤ aproximadamente 80,0% en peso, ≤ aproximadamente 90,0% en peso, ≤ aproximadamente 95,0% en peso, ≤ aproximadamente 98,0% en peso, ≤ aproximadamente 99,0% en peso o ≤ aproximadamente 100,0% en peso. Adicionalmente o alternativamente, la expresión "al menos una porción de" se refiere a una cantidad ≥ aproximadamente 1,0% en peso, ≥ aproximadamente 2,0% en peso, ≥ aproximadamente 5,0% en peso, ≥ aproximadamente 10,0% en peso, ≥ aproximadamente 20,0% en peso, ≥ aproximadamente 25,0% en peso, ≥ aproximadamente 30,0% en peso, ≥ aproximadamente 40,0% en peso, ≥ aproximadamente 50,0% en peso, ≥ aproximadamente 60,0% en peso, ≥ aproximadamente 70,0% en peso, ≥ aproximadamente 75,0% en peso, ≥ aproximadamente 80,0% en peso, ≥ aproximadamente 90,0% en peso, ≥ aproximadamente 95,0% en peso, ≥ aproximadamente 98,0% en peso, ≥ aproximadamente 99,0% en peso o aproximadamente 100,0% en peso. Los intervalos divulgados expresamente incluyen combinaciones de cualquiera de los valores enumerados anteriormente; p. ej., de aproximadamente 10,0 a aproximadamente 100,0% en peso, de aproximadamente 10,0 a aproximadamente 98,0% en peso, de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 10,0% en peso, de aproximadamente 40,0 a 60,0% en peso, etc.

Una "zona de reacción", también denominada "zona de polimerización", es un recipiente en el que tiene lugar la polimerización, por ejemplo, un reactor discontinuo o un reactor continuo. Cuando se usan múltiples reactores en una configuración bien en serie o bien en paralelo, cada reactor se puede considerar una zona de reacción separada o una zona de polimerización separada. Alternativamente, un reactor puede incluir una o más zonas de reacción o zonas de polimerización. Para una polimerización en múltiples etapas tanto en un reactor discontinuo como un reactor continuo, cada etapa de polimerización se considera una zona de polimerización separada.

La "productividad del catalizador" es una medida de cuántos gramos de polímero (P) se producen usando un catalizador de polimerización que comprende W g de catalizador (cat), a lo largo de un período de tiempo de T horas; y se puede expresar mediante la siguiente fórmula: P/(T x W) y se expresa en unidades de $gPgcat^{-1}h^{-1}$. La conversión es la cantidad de monómero que se convierte en producto polimérico, y se presenta como % en moles y se calcula basándose en el rendimiento de polímero y la cantidad de monómero alimentada al reactor. La actividad del catalizador es una medida de cuán activo es el catalizador y se presenta como la masa de polímero (P) obtenido como producto producida por mol de catalizador (cat) usado (kgP/molcat).

Una "olefina", denominada alternativamente "alqueno", es un compuesto lineal, ramificado o cíclico de carbono e hidrógeno que tiene al menos un doble enlace. Para los propósitos de esta memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas a la misma, cuando se hace referencia a que un polímero o copolímero comprende una olefina, la olefina presente en este polímero o copolímero es la forma polimerizada de la olefina. Por ejemplo, cuando se dice que un copolímero tiene un contenido de "etileno" de 35% en peso a 55% en peso, se entiende que la unidad repetitiva en el copolímero se deriva de etileno en la reacción de polimerización y dichas unidades derivadas están presentes en de 35% en peso a 55% en peso, basándose en el peso del copolímero. Un "polímero" tiene dos o más unidades repetitivas iguales o diferentes. Un "homopolímero" es un polímero que tiene unidades repetitivas que son iguales. Un "copolímero" es un polímero que tiene dos o más unidades repetitivas que son diferentes entre sí. Un "terpolímero" es un polímero que tiene tres unidades repetitivas que son diferentes entre sí. "Diferentes", según se usa para referirse a unidades repetitivas, indica que las unidades repetitivas difieren entre sí en al menos un átomo o son isómeramente diferentes. Según esto, la definición de copolímero, según se usa en la presente memoria, incluye terpolímeros y similares. Un "polímero de etileno" o "copolímero de etileno" es un polímero o copolímero que comprende al menos 50% en moles de unidades derivadas de etileno, un "polímero de propileno" o "copolímero de propileno" es un polímero o copolímero que comprende al menos 50% en moles de unidades derivadas de propileno, etc.

Para los propósitos de esta invención, el etileno se considerará una α-olefina.

Para los propósitos de esta invención y las reivindicaciones de la misma, a menos que se indique otra cosa, el término "sustituido" significa que un grupo hidrógeno se ha reemplazado por un heteroátomo o un grupo que contiene heteroátomo. Por ejemplo, un "hidrocarbilo sustituido" es un radical formado por carbono e hidrógeno en el que al menos un hidrógeno se reemplaza por un heteroátomo o un grupo que contiene heteroátomo.

Según se usa en la presente memoria, Mn es el peso molecular promedio en número, Mw es el peso molecular promedio en peso y Mz es el peso molecular promedio z, % en peso es el porcentaje en peso y % en moles es el

porcentaje en moles. Se define que la distribución del peso molecular (MWD, por sus siglas en inglés), también denominada polidispersidad (PDI, por sus siglas en inglés), es Mw dividido por Mn. A menos que se apunte otra cosa, todas las unidades de peso molecular (p. ej., Mw, Mn y Mz) son g/mol. Las siguientes abreviaturas se pueden usar en la presente memoria: Me es metilo, Et es etilo, Pr es propilo, cPr es ciclopropilo, nPr es n-propilo, iPr es isopropilo, Bu es butilo, nBu es butilo normal, iBu es isobutilo, sBu es sec-butilo, tBu es terc-butilo, Oct es octilo, Ph es fenilo, Bn es bencilo, MAO es metilalumoxano, dme es 1,2-dimetoxietano, TMS es trimetilsililo, TIBAL es triisobutilaluminio, TNOAL es tri(n-octil)aluminio, THF (también denominado thf) es tetrahidrofurano, TA es temperatura ambiente (y es 25 °C a menos que se indique otra cosa), tol es tolueno, EtOAc es acetato de etilo, Np es neopentilo y Cy es ciclohexilo.

Un "sistema catalítico" es la combinación de al menos un compuesto catalítico, al menos un activador y un coactivador opcional. Para los propósitos de esta invención y las reivindicaciones de la misma, cuando se describe que los sistemas catalíticos comprenden formas estables neutras de los componentes, se entiende bien por un experto normal en la especialidad que la forma iónica del componente es la forma que reacciona con los monómeros para producir polímeros. Cuando se usa un “sistema catalítico" para describir este catalizador/activador antes de la activación, significa el complejo catalítico inactivado (precatalizador) junto con un activador, soporte y, opcionalmente, un coactivador. Cuando se usa para describir éste después de la activación, significa el soporte, el complejo activado y el activador u otro resto equilibrador de la carga. El compuesto de metal de transición puede ser neutro como en un precatalizador o una especie cargada con un ion conjugado como en un sistema catalítico activado.

En la descripción de la presente memoria, el catalizador de metaloceno se puede describir como un precursor de catalizador, un compuesto precatalítico, un compuesto catalítico de metaloceno o un compuesto de metal de transición, y estos términos se usan intercambiablemente. Un catalizador de metaloceno se define como un compuesto organometálico unido a al menos un resto ciclopentadienilo (o resto ciclopentadienilo sustituido) con enlace π y más frecuentemente dos restos ciclopentadienilo o restos ciclopentadienilo sustituido con enlace π unidos a un metal de transición.

Para los propósitos de esta invención y las reivindicaciones de la misma en relación con los compuestos catalíticos, el término "sustituido" significa que un grupo hidrógeno se ha reemplazado por un grupo hidrocarbilo, un heteroátomo o un grupo que contiene heteroátomo o cuando al menos un heteroátomo se ha insertado dentro de un anillo de hidrocarbilo. Por ejemplo, el metilciclopentadieno (Cp) es un grupo Cp sustituido con un grupo metilo. El indeno y el fluoreno (y sus variantes sustituidas) son grupos ciclopentadieno sustituidos.

Un "ligando aniónico" es un ligando cargado negativamente, que dona uno o más pares de electrones a un ion metálico. Un "ligando donante neutro" es un ligando cargado neutramente, que dona uno o más pares de electrones a un ion metálico.

"Alcoxi" o "alcóxido" se refiere a --O—alquilo que contiene de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono. El alcoxi puede ser de cadena lineal, cadena ramificada o cíclico. Ejemplos no limitativos incluyen metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, isobutoxi, terc-butoxi, pentoxi y hexoxi. "Alcoxi C_1" se refiere a metoxi, "alcoxi C_2" se refiere a etoxi, "alcoxi C_3" se refiere a propoxi y "alcoxi C_4" se refiere a butoxi.

Los términos "radical hidrocarbilo", "hidrocarbilo”, "grupo hidrocarbilo”, "radical alquilo” y "alquilo" se usan intercambiablemente a lo largo de este documento. Asimismo, los términos "grupo”, "radical” y "sustituyente" también se usan intercambiablemente en este documento. Para los propósitos de esta divulgación, se define que "radical hidrocarbilo" son radicales de C_1 a C_{100}, que pueden ser lineales, ramificados o cíclicos y, cuando son cíclicos, aromáticos o no aromáticos. Ejemplos de estos radicales incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, iso-amilo, hexilo, octilciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctilo, y similares, incluyendo sus análogos sustituidos. Los radicales hidrocarbilo sustituidos son radicales en los que al menos un átomo de hidrógeno del radical hidrocarbilo se ha sustituido con al menos un heteroátomo o un grupo que contiene heteroátomo, tal como halógeno (tal como Br, Cl, F o I) o al menos un grupo funcional tal como NR^*_2, OR^*, SeR^*, TeR^*, PR^*_2, AsR^*_2, SbR^*_2, SR^*, BR^*_2, SiR^*_3, GeR^*_3, SnR^*_3, PbR^*_3 y similares, o donde al menos un heteroátomo se ha insertado dentro de un anillo de hidrocarbilo.

El término "alquenilo" significa un radical hidrocarbonado de cadena lineal, cadena ramificada o cíclico que tiene uno o más dobles enlaces. Estos radicales alquenilo pueden estar opcionalmente sustituidos. Ejemplos de radicales alquenilo adecuados incluyen, pero no se limitan a, etenilo, propenilo, alilo, 1,4-butadienilo, ciclopropenilo, ciclobutenilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo, ciclooctenilo y similares, incluyendo sus análogos sustituidos.

El término "arilo" o "grupo arilo" significa un anillo aromático de seis carbonos y sus variantes sustituidas, incluyendo, pero no limitados a, fenilo, 2-metil-fenilo, xililo y 4-bromo-xililo. Asimismo, heteroarilo significa un grupo arilo en el que un átomo de carbono del anillo (o de dos a tres átomos de carbono de anillo) se ha reemplazado por un heteroátomo, preferiblemente N, O o S. Según se usa en la presente memoria, el término "aromático" también se refiere a heterociclos pseudoaromáticos, que son sustituyentes heterocíclicos que tienen propiedades y estructuras similares (casi planas) a los ligandos heterocíclicos aromáticos, pero por definición no son aromáticos; asimismo, el término aromático también se refiere a compuestos aromáticos sustituidos.

A menos que se indique otra cosa, cuando existen isómeros de un grupo alquilo, alquenilo, alcoxi o arilo nombrado (p. ej., n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo), la referencia a un miembro del grupo (p. ej., n-butilo) divulgará expresamente los restantes isómeros (p. ej., iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo) de la familia. Asimismo, la referencia a un grupo alquilo, alquenilo, alcóxido o arilo sin especificar un isómero particular (p. ej., butilo) divulga expresamente todos los isómeros (p. ej., n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo).

El término "átomo de anillo" significa un átomo que es parte de una estructura anular cíclica. Por esta definición, un grupo bencilo tiene seis átomos de anillo y el tetrahidrofurano tiene cinco átomos de anillo.

Un anillo heterocíclico es un anillo que tiene un heteroátomo en la estructura anular en oposición a un anillo sustituido con heteroátomo en el que un hidrógeno de un átomo del anillo se reemplaza por un heteroátomo. Por ejemplo, el tetrahidrofurano es un anillo heterocíclico y el 4-N,N-dimetilaminofenilo es un anillo sustituido con heteroátomo.

Un oligómero es un polímero que tiene un peso molecular bajo, tal como un Mn de menos de 25.000 g/mol, o menos de 2.500 g/mol, o un número de unidades repetitivas bajo, tal como 75 unidades repetitivas o menos o 50 unidades repetitivas o menos.

El término "continuo" significa un sistema que funciona sin interrupción o cese. Por ejemplo, un procedimiento continuo para producir un polímero sería uno en el que los reaccionantes se introdujeran continuamente en uno o más reactores y el producto polimérico se extrajera continuamente.

Una "polimerización en solución" significa un procedimiento de polimerización en el que el polímero se disuelve en un medio de polimerización líquido, tal como un disolvente inerte o monómero o monómeros o sus combinaciones. Una polimerización es solución es típicamente homogénea. Una polimerización homogénea es una en la que el producto polimérico se disuelve en el medio de polimerización. Preferiblemente, estos sistemas no son turbios según se describe en J. Vladimir Oliveira, C. Dariva y J. C. Pinto, Ind. Eng. Chem. Res., 29, 2000, 4627. Un procedimiento de polimerización homogéneo se define por ser un procedimiento en el que al menos 90% en peso del producto es soluble en el medio de reacción.

Una "polimerización en bloque" significa un procedimiento de polimerización en el que los monómeros y/o comonómeros que se polimerizan se usan como un disolvente o diluyente usando poco o nada de disolvente inerte como un líquido o diluyente. Una pequeña fracción de disolvente inerte se podría usar como un portador para un catalizador y un eliminador. Un sistema de polimerización en bloque contiene menos de 25% en peso de disolvente o diluyente inerte, preferiblemente menos de 10% en peso, preferiblemente menos de 1% en peso, preferiblemente 0% en peso. Un procedimiento en bloque se define por ser un procedimiento en el que la concentración de monómero en todas las alimentaciones al reactor es 70% en volumen o más.

Flujo "laminar" se refiere al flujo de un fluido (p. ej., gas, líquido) en capas paralelas sin interrupción entre las capas. Los fluidos pueden exhibir flujo laminar cerca de un límite sólido. Un flujo "cuasilaminar" se refiere a un flujo de un fluido en capas paralelas con interrupción mínima entre las capas.

II. Procedimiento de polimerización

Esta invención se refiere a un procedimiento de polimerización para formar polímero que comprende poner en contacto un monómero y un sistema catalítico en una zona de reacción que comprende al menos un termointercambiador en espiral y recuperar el polímero.

Los procedimientos de polimerización descritos en la presente se pueden llevar a cabo de un modo conocido en la especialidad. Se puede usar cualquier procedimiento de polimerización en fase de solución, suspensión, lechada, bloque o gaseosa conocido en la especialidad. Estos procedimientos se pueden realizar de modo discontinuo, semidiscontinuo o continuo. Preferiblemente, el procedimiento de polimerización es continuo. Los procedimientos de polimerización homogéneos (tales como fase de solución) son ventajosos. Alternativamente, el procedimiento de polimerización es un procedimiento en lechada. Según se usa en la presente memoria, el término "procedimiento de polimerización en lechada" significa un procedimiento de polimerización en el que se emplea un catalizador soportado y los monómeros se polimerizan sobre las partículas de catalizador soportado y al menos 95% en peso de productos poliméricos derivados del catalizador soportado están en forma granular como partículas sólidas (no disueltas en el diluyente).

Un procedimiento de polimerización en lechada funciona generalmente en un intervalo de presión de entre 1 y aproximadamente 50 atmósferas (de 103 kPa a 5068 kPa, de 15 psi a 735 psi) o incluso mayor y temperaturas en el intervalo de 0 °C a aproximadamente 120 °C. En una polimerización en lechada, se forma una suspensión de polímero sólido en partículas en un medio diluyente de polimerización líquido al que se añaden monómero y comonómeros, junto con el catalizador. La suspensión, incluyendo el diluyente, se retira intermitentemente o continuamente del reactor en el que los componentes volátiles se separan del polímero y se reciclan, opcionalmente después de una destilación, al reactor. El diluyente líquido empleado en el medio de polimerización es típicamente un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, preferiblemente un alcano ramificado. El medio empleado debe ser líquido bajo las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando se usa un medio de propano, el

procedimiento se debe hacer funcionar por encima de la temperatura y la presión críticas del diluyente de reacción. Preferiblemente, se emplea un hexano o un medio de isobutano.

En una realización, una técnica de polimerización preferida útil en la invención se denomina una polimerización en forma de partículas, o un procedimiento en lechada, en el que la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la que el polímero entra en solución. Esta técnica es muy conocida en la especialidad y se describe, a modo de ejemplo, en el documento US 3,248,179. La temperatura preferida en el procedimiento en forma de partículas está dentro del intervalo de aproximadamente 85 °C a aproximadamente 110 °C.

Ventajosamente, el procedimiento de polimerización es un procedimiento de polimerización en solución en el que el monómero y el sistema catalítico se ponen en contacto en una fase en solución y se obtiene polímero en la misma. En diversos aspectos, un disolvente puede estar presente durante el procedimiento de polimerización. Diluyentes/disolventes adecuados para la polimerización incluyen líquidos inertes no coordinativos. Ejemplos incluyen hidrocarburos lineales y de cadena ramificada, tales como isobutano, butano, pentano, isopentano, hexano, isohexano, heptano, octano, dodecano, y sus mezclas; hidrocarburos cíclicos y alicíclicos, tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano, y sus mezclas, tales como las que se pueden encontrar comercialmente (Isopar™); hidrocarburos perhalogenados, tales como alcanos C_{4-10} perfluorados, clorobenceno, y compuestos aromáticos y aromáticos sustituidos con alquilo, tales como benceno, tolueno, mesitileno y xileno. Disolventes adecuados también incluyen olefinas líquidas, que pueden actuar como monómeros o comonómeros incluyendo etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, y sus mezclas. En una realización preferida, se usan como el disolvente disolventes hidrocarbonados alifáticos, tales como isobutano, butano, pentano, isopentano, hexano, isohexano, heptano, octano, dodecano, y sus mezclas; hidrocarburos cíclicos y alicíclicos, tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano, y sus mezclas. En otra realización, el disolvente no es aromático, preferiblemente los compuestos aromáticos están presentes en el disolvente en menos de 1% en peso, preferiblemente menos de 0,5% en peso, preferiblemente menos de 0% en peso, basándose en el peso de los disolventes.

En una realización preferida, la concentración de alimentación de los monómeros y comonómeros para la polimerización es 60% en volumen o menos, preferiblemente 40% en volumen o menos, o preferiblemente 20% en volumen o menos, basándose en el volumen total de la corriente de alimentación. Preferiblemente, la polimerización se efectúa en un procedimiento en bloque.

A. Termointercambiador en espiral

En una realización, monómero y un sistema catalítico pueden entrar en una zona de reacción que comprende al menos un termointercambiador en espiral. Según se entiende en la presente memoria, la zona de reacción puede ser un reactor. El monómero entra en contacto con el sistema catalítico formando de ese modo polímero. Por ejemplo, según se muestra en la Figura 1a, una corriente **1** que comprende monómero y un sistema catalítico entra en un reactor **2** y se traslada a través de un termointercambiador **3** en espiral**.** Una corriente **4** que comprende producto polimérico, monómero sin reaccionar y sistema catalítico desactivado o no desactivado sale del reactor **2.** Una corriente **5** que comprende medio de termointercambio fluye a través del termointercambiador **3** en espiral**.** Según se entiende en la especialidad, el al menos un termointercambiador en espiral incluye un cuerpo formado por al menos una lámina en espiral arrollada para formar espirales que están dispuestas radialmente alrededor de un eje del termointercambiador en espiral. Las espirales forman al menos un canal de flujo para el flujo de un medio de termointercambio y las espirales pueden estar encerradas por una envuelta sustancialmente cilíndrica, según se muestra en la Figura 2. Además, la envuelta cilíndrica puede incluir al menos una entrada y al menos una salida en comunicación hidráulica con el al menos un canal de flujo para proporcionar y retirar el medio de termointercambio.

En particular, el al menos un termointercambiador en espiral puede estar orientado en una dirección, por ejemplo, según se muestra en la Figura 1b, de modo que el monómero, el sistema catalítico y el producto polimérico fluyan en una dirección axial a través de canales formados entre las espirales **6** del al menos un termointercambiador en espiral enfriando de ese modo el monómero, el sistema catalítico y el producto polimérico a medida que se trasladan a través del al menos un termointercambiador en espiral. En otras palabras el monómero, el sistema catalítico y el producto polimérico fluyen a través del al menos un termointercambiador en espiral en una dirección de flujo transversal con relación a las espirales del al menos un termointercambiador en espiral. Según se usa en la presente memoria, dirección de "flujo transversal" se refiere a un flujo sustancialmente ortogonal en dirección a las espirales del al menos un termointercambiador en espiral. Sustancialmente ortogonal puede incluir un flujo del monómero, el sistema catalítico y el producto polimérico en un ángulo de aproximadamente 70° a aproximadamente 110°, preferiblemente de aproximadamente 80° a aproximadamente 100°, preferiblemente aproximadamente 85° a aproximadamente 95°, más preferiblemente de aproximadamente 88° a aproximadamente 92°, más preferiblemente aproximadamente 90° con respecto a las espirales del al menos un termointercambiador en espiral.

Según se muestra en la Figura 1b, el al menos un intercambiador en espiral puede estar orientado en una dirección sustancialmente vertical en la que el monómero, el sistema catalítico y el producto polimérico pueden fluir en una dirección sustancialmente vertical a través del al menos un termointercambiador en espiral. La orientación del al menos un termointercambiador en espiral no se limita a esta orientación vertical, sino que en cambio puede estar orientado en cualquier dirección con la condición de que el monómero, el sistema catalítico y el polímero fluyan a

través del al menos un termointercambiador en espiral en una dirección de flujo transversal con relación a las espirales del al menos un termointercambiador en espiral. Por ejemplo, el al menos un termointercambiador en espiral puede estar orientado en una dirección sustancialmente horizontal, según se muestra en la Figura 2, en la que el monómero, el sistema catalítico y el producto polimérico pueden fluir a través del al menos un termointercambiador en espiral en una dirección sustancialmente horizontal.

Adicionalmente o alternativamente, el al menos un termointercambiador en espiral puede comprender múltiples termointercambiadores en espiral, p. ej., al menos 2, al menos 3, al menos 4, al menos 5, al menos 6, al menos 7, al menos 8, al menos 9, al menos 10, al menos 11, al menos 12, al menos 13, al menos 14, al menos 15, al menos 16, al menos 17, al menos 18, al menos 19, al menos 20, al menos 21, al menos 22, al menos 23, al menos 24, etc. Los múltiples termointercambiadores en espiral pueden estar incluidos en un reactor y/o en múltiples reactores (p. ej., 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 reactores). Cada termointercambiador en espiral en un reactor se puede considerar una zona de reacción o etapa separada, o múltiples termointercambiadores en espiral en un reactor pueden comprender acumulativamente una etapa o zona de reacción. Por ejemplo, la Figura 3 muestra dos termointercambiadores 8 en espiral presentes en un reactor 9. La dirección del flujo 1 de la masa de reacción (p. ej., monómero, sistema catalítico, producto polimérico, disolvente opcional, etc.) está indicada por la línea discontinua. Los múltiples termointercambiadores en espiral pueden estar conectados en serie y/o hacerse funcionar en paralelo. Por ejemplo, cuatro reactores (reactores 10-13), conectados en serie, pueden incluir cada uno dos termointercambiadores 14 en espiral, según se muestra en la Figura 4. Adicionalmente, otros cuatro reactores (reactores 15-18), conectados en serie, también pueden incluir cada uno dos termointercambiadores 14 en espiral y funcionar en paralelo con los reactores **10-13,** según se muestra en la Figura 4. Preferiblemente, el al menos un termointercambiador en espiral comprende al menos ocho termointercambiadores en espiral conectados en serie.

El al menos un termointercambiador en espiral usado en los procedimientos descritos en la presente memoria puede ser cualquier termointercambiador en espiral adecuado conocido en la especialidad. Ejemplos no limitativos de termointercambiadores en espiral adecuados incluyen los descritos en las patentes de EE. UU. 8,622,030, 8,075,845, 8,573,290, 7,640,972, 6,874,571, 6,644,391, 6,585,034, 4,679,621; y las publicaciones de EE. UU. 2010/0170665, 2010/0008833, 2002/0092646, 2004/0244968. Adicionalmente o alternativamente, el al menos un termointercambiador en espiral puede tener una relación de superficie específica a volumen de aproximadamente 66-98 m^2/m^3 (20-30 $pies^2/pies^3$).

Ventajosamente, el termointercambiador en espiral puede tener una altura de canales abiertos de 0,15 a 9,14 m (de 0,5 a 30 pies), preferiblemente de 0,30 a 7,62 m (de 1 a 25 pies), preferiblemente de 0,91 a 6,10 m (de 3 a 20 pies), preferiblemente de 1,52 a 4,57 m (de 5 a 15 pies), preferiblemente de 1,52 a 3,05 m (de 5 a 10 pies).

Un medio de termointercambio adecuado es cualquiera típicamente usado en la especialidad que pueda fluir a través de las espirales del al menos un termointercambiador en espiral. Medios de termointercambio particularmente útiles son los estables a las temperaturas de reacción, e incluyen típicamente los estables a 200 °C o más. Ejemplos de medios de termotransferencia incluyen, entre otros, agua y otras soluciones acuosas, aceite (p. ej., hidrocarburos, tales como aceite mineral, queroseno, hexano, pentano, y similares), y medios sintéticos, tales como los disponibles de The Dow Chemical Company (Midland, Michigan) bajo el nombre comercial DOWTHERM™, tal como las clases A, G, J, MX, Q, RP y T. Si se usa agua, puede estar bajo una cantidad adecuada de presión para prevenir la ebullición. Preferiblemente, el medio de termointercambio fluye a través de las espirales a una temperatura menor que una temperatura del monómero, el sistema catalítico y el polímero. Adicionalmente, o alternativamente, el medio de termointercambio fluye a través de las espirales a una temperatura por encima de un punto de precipitación del polímero. Por ejemplo, el medio de termointercambio puede fluir a través de las espirales a una temperatura de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 150 °C, preferiblemente de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 140 °C, más preferiblemente aproximadamente 130 °C.

En diversos aspectos, el al menos un termointercambiador en espiral retira calor (p. ej., producido durante la reacción de polimerización) a una velocidad de ≥ aproximadamente 1.860 W/metros cúbicos· °C (aproximadamente 100 Btu/hora·pie cúbico·°F), ≥ aproximadamente 2.795 W/metros cúbicos· °C (aproximadamente 150 Btu/hora·pie cúbico·°F), ≥ aproximadamente 3.725 W/metros cúbicos· °C (aproximadamente 200 Btu/hora·pie cúbico·°F), ≥ aproximadamente 4.660 W/metros cúbicos· °C (aproximadamente 250 Btu/hora·pie cúbico·°F), ≥ aproximadamente 5.590 W/metros cúbicos· °C (aproximadamente 300 Btu/hora·pie cúbico·°F), ≥ aproximadamente 6.520 W/metros cúbicos· °C (aproximadamente 350 Btu/hora·pie cúbico·°F), ≥ aproximadamente 7.450 W/metros cúbicos· °C (aproximadamente 400 Btu/hora·pie cúbico·°F), ≥ aproximadamente 8.385 W/metros cúbicos· °C (aproximadamente 450 Btu/hora·pie cúbico·°F), ≥ aproximadamente 9.315 W/metros cúbicos· °C (aproximadamente 500 Btu/hora·pie cúbico·°F), ≥ aproximadamente 10.245 W/metros cúbicos· °C (aproximadamente 550 Btu/hora·pie cúbico·°F), ≥ aproximadamente 11.180 W/metros cúbicos· °C (aproximadamente 600 Btu/hora·pie cúbico·°F), ≥ aproximadamente 12,110 W/metros cúbicos· °C (aproximadamente 650 Btu/hora·pie cúbico·°F), ≥ aproximadamente 13.040 W/metros cúbicos· °C (aproximadamente 700 Btu/hora·pie cúbico·°F), ≥ aproximadamente 13.970 W/metros cúbicos· °C (aproximadamente 750 Btu/hora·pie cúbico·°F) o ≥ aproximadamente 14.905 W/metros cúbicos· °C (aproximadamente 800 Btu/hora·pie cúbico·°F). Preferiblemente, el al menos un termointercambiador en espiral retira calor a una velocidad de aproximadamente ≥ aproximadamente 7.450 W/metros cúbicos· °C (400 Btu/hora·pie cúbico·°F). Los intervalos divulgados expresamente incluyen combinaciones de cualquiera de los valores enumerados anteriormente, p. ej., de aproximadamente 1.860 a aproximadamente 14.905 W/metros cúbicos· °C (de

aproximadamente 100 a aproximadamente 800 Btu/hora·pie cúbico·°F), de aproximadamente 3.725 a aproximadamente 12.110 W/metros cúbicos· °C (de aproximadamente 200 a aproximadamente 650 Btu/hora·pie cúbico·°F), de aproximadamente 6.520 a aproximadamente 10.245 W/metros cúbicos· °C (de aproximadamente 350 a aproximadamente 550 Btu/hora·pie cúbico·°F). Preferiblemente, el al menos un termointercambiador en espiral retira calor a una velocidad de aproximadamente 1.860 a aproximadamente 14.905 W/metros cúbicos· °C (de aproximadamente 100 a aproximadamente 800 Btu/hora·pie cúbico·°F), preferiblemente de aproximadamente 3.725 a aproximadamente 13.040 W/metros cúbicos· °C (de aproximadamente 200 a aproximadamente 700 Btu/hora·pie cúbico·°F), preferiblemente de aproximadamente 5.590 a aproximadamente 9.315 W/metros cúbicos· °C (de aproximadamente 300 a aproximadamente 500 Btu/hora·pie cúbico·°F).

Adicionalmente, el uso del al menos un termointercambiador en espiral en el procedimiento de polimerización descrito en la presente memoria da como resultado ventajosamente una caída de presión baja, lo que da como resultado velocidades de recirculación y producción superiores. Por ejemplo, la caída de presión a través del al menos un termointercambiador en espiral puede ser ≤ aproximadamente 0,7 kPa (aproximadamente 0,1 psi), ≤ aproximadamente 1,4 kPa (aproximadamente 0,2 psi), ≤ aproximadamente 2,1 kPa (aproximadamente 0,3 psi), ≤ aproximadamente kPa 2,8 (aproximadamente 0,4 psi), ≤ aproximadamente 3,4 kPa (aproximadamente 0,5 psi), ≤ aproximadamente 4,1 kPa (aproximadamente 0,6 psi), ≤ aproximadamente 4,8 kPa (aproximadamente 0,7 psi), ≤ aproximadamente 5,5 kPa (aproximadamente 0,8 psi), ≤ aproximadamente 6,2 kPa (aproximadamente 0,9 psi), ≤ aproximadamente 6,9 kPa (aproximadamente 1,0 psi), ≤ aproximadamente 13,8 kPa (aproximadamente 2,0 psi), ≤ aproximadamente 20,7 kPa (aproximadamente 3,0 psi), ≤ aproximadamente 27,6 kPa (aproximadamente 4,0 psi), ≤ aproximadamente 34,5 kPa (aproximadamente 5,0 psi), ≤ aproximadamente 41,4 kPa (aproximadamente 6,0 psi), ≤ aproximadamente 48,3 kPa (aproximadamente 7,0 psi), ≤ aproximadamente 55,2 kPa (aproximadamente 8,0 psi), ≤ aproximadamente 62,1 kPa (aproximadamente 9,0 psi), ≤ aproximadamente 69,0 kPa (aproximadamente 10,0 psi), ≤ aproximadamente 82,7 kPa (aproximadamente 12,0 psi), ≤ aproximadamente 96,5 kPa (aproximadamente 14,0 psi), ≤ aproximadamente 110,3 kPa (aproximadamente 16,0 psi), ≤ aproximadamente 124,1 kPa (aproximadamente 18,0 psi) o ≤ aproximadamente 137,9 kPa (aproximadamente 20,0 psi). La caída de presión a través del al menos un termointercambiador en espiral puede ser ≤ aproximadamente 69,0 kPa (aproximadamente 10,0 psi), preferiblemente ≤ aproximadamente 34,5 kPa (aproximadamente 5,0 psi), más preferiblemente ≤ aproximadamente 6,9 kPa (aproximadamente 1,0 psi). Los intervalos divulgados expresamente incluyen combinaciones de cualquiera de los valores enumerados anteriormente, p. ej., de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 137,9 kPa (de aproximadamente 0,1 psi a aproximadamente 20,0 psi), de aproximadamente 3,4 a aproximadamente 110,3 (de aproximadamente 0,5 psi a aproximadamente 16,0 psi), de aproximadamente 6,9 a aproximadamente 82,7 kPa (de aproximadamente 1,0 psi a aproximadamente 12 psi), de aproximadamente 20,7 a aproximadamente 55,2 kPa (de aproximadamente 3,0 psi a aproximadamente 8,0 psi), etc. Preferiblemente, la caída de presión a través del al menos un termointercambiador en espiral es de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 96,5 kPa (de aproximadamente 0,1 psi a aproximadamente 14,0 psi), preferiblemente de aproximadamente 3,4 a aproximadamente 69,0 (de aproximadamente 0,5 psi a aproximadamente 10,0 psi), preferiblemente de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 13,8 kPa (de aproximadamente 0,8 psi a aproximadamente 2,0 psi), alternativamente de 1,4 a 5,5 kPa (de 0,2 a 0,8 psi) por etapa. Preferiblemente, la caída de presión a través de todos los termointercambiadores en espiral en serie es de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 96,5 kPa (de aproximadamente 0,1 psi a aproximadamente 14,0 psi), de aproximadamente 1,4 a aproximadamente 69,0 kPa (de aproximadamente 0,2 psi a aproximadamente 10,0 psi), preferiblemente de aproximadamente 3,4 a aproximadamente 69,0 (de aproximadamente 0,5 psi a aproximadamente 10,0 psi), más preferiblemente aproximadamente de 5,5 kPa a aproximadamente 13,8 kPa (de aproximadamente 0,8 psi a aproximadamente 2,0 psi).

En diversos aspectos, el monómero, el sistema catalítico y el polímero se pueden mantener sustancialmente como una sola fase líquida bajo condición de polimerización. Preferiblemente, el flujo del monómero, el sistema catalítico y el polímero a través del al menos un termointercambiador en espiral puede ser sustancialmente laminar o cuasilaminar. Preferiblemente, el número de Reynolds del flujo de la combinación del disolvente, el monómero/comonómero, el sistema catalítico y el polímero puede ser ≥ aproximadamente 0,1, ≥ aproximadamente 1,0, ≥ aproximadamente 10,0, ≥ aproximadamente 20,0, ≥ aproximadamente 30,0, ≥ aproximadamente 40,0, ≥ aproximadamente 50,0, ≥ aproximadamente 60,0, ≥ aproximadamente 70,0, ≥ aproximadamente 80,0, ≥ aproximadamente 90,0, ≥ aproximadamente 100, ≥ aproximadamente 200, ≥ aproximadamente 300, ≥ aproximadamente 400, ≥ aproximadamente 500, ≥ aproximadamente 600, ≥ aproximadamente 700, ≥ aproximadamente 800, ≥ aproximadamente 900, ≥ aproximadamente 1.000, ≥ aproximadamente 1.100, ≥ aproximadamente 1.200, ≥ aproximadamente 1.300, ≥ aproximadamente 1.400, ≥ aproximadamente 1.500, ≥ aproximadamente 1.600, ≥ aproximadamente 1.700, ≥ aproximadamente 1.800, ≥ aproximadamente 1.900, ≥ aproximadamente 2.000, ≥ aproximadamente 2.100 o aproximadamente 2.200. Adicionalmente o alternativamente, el número de Reynolds del disolvente, el monómero/comonómero, el sistema catalítico y el polímero del flujo puede ser ≤ aproximadamente 40,0, ≤ aproximadamente 50,0, ≤ aproximadamente 60,0, ≤ aproximadamente 70,0, ≤ aproximadamente 80,0, ≤ aproximadamente 90,0, ≤ aproximadamente 100, ≤ aproximadamente 200, ≤ aproximadamente 300, ≤ aproximadamente 400, ≤ aproximadamente 500, ≤ aproximadamente 600, ≤ aproximadamente 700, ≤ aproximadamente 800, ≤ aproximadamente 900, ≤ aproximadamente 1.000, ≤ aproximadamente 1.100, ≤ aproximadamente 1.200, ≤ aproximadamente 1.300, ≤ aproximadamente 1.400, ≤ aproximadamente 1.500, ≤ aproximadamente 1.600, ≤ aproximadamente 1.700, ≤ aproximadamente 1.800, ≤

aproximadamente 1.900, ≤ aproximadamente 2.000, ≤ aproximadamente 2.100 o ≤ aproximadamente 2.200. Los intervalos divulgados expresamente incluyen combinaciones de cualquiera de los valores enumerados anteriormente, p. ej., de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2.200, de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 1.400, de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 100, de aproximadamente 50,0 a aproximadamente 900, etc. Preferiblemente, el número de Reynolds de la combinación del disolvente, el monómero/comonómero, el sistema catalítico y el polímero es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2.200, preferiblemente de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 1.000, preferiblemente de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 100, más preferiblemente de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 50. El número de Reynolds se calcula usando el diámetro hidráulico (Dh) y el diámetro hidráulico (Dh) se define como Dh=4A/P donde A es la superficie de la sección transversal y P es el perímetro humedecido de la sección transversal de un canal en el termointercambiador en espiral. Se usa la viscosidad a cizalladura cero para el cálculo del número de Reynolds cuando se usa un fluido no newtoniano.

Los procedimientos de polimerización se pueden efectuar bajo condiciones que incluyen preferiblemente una temperatura de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 220 °C, preferiblemente de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 210 °C, preferiblemente de aproximadamente 90 °C a aproximadamente 200 °C, preferiblemente de 100 °C a 190 °C, preferiblemente de 130 °C a 160 °C. El procedimiento de polimerización se puede efectuar a una presión de aproximadamente 827 a aproximadamente 12.411 kPa (de aproximadamente 120 a aproximadamente 1800 psi), preferiblemente de 1.379 a (de 200 a 1000 psi), preferiblemente de 2.068 a 5.516 kPa (de 300 a 800 psi). Preferiblemente, la presión es aproximadamente 3.103 kPa absolutos (450 psia). Adicionalmente, el procedimiento de polimerización se puede efectuar con una relación de reciclado de más de cero a 50, preferiblemente de 1 a 40, preferiblemente de 2 a 30, preferiblemente de 5 a 20, preferiblemente de 5 a 15.

En diversos aspectos, el tiempo de permanencia en el termointercambiador o los termointercambiadores en espiral puede ser hasta 24 horas o más, típicamente, el tiempo de permanencia es de 1 minuto a 15 horas, preferiblemente de 2 minutos a 1 hora, preferiblemente de 3 minutos a 30 minutos, preferiblemente de aproximadamente 5 a 25 minutos, o alternativamente de aproximadamente 15 a 20 minutos. En otro aspecto, el tiempo de permanencia en un solo termointercambiador en espiral puede ser hasta 24 horas o más, típicamente, el tiempo de permanencia es de 1 minuto a 15 horas, preferiblemente de 2 minutos a 1 hora, preferiblemente de 3 minutos a 30 minutos, preferiblemente de aproximadamente 5 a 25 minutos, o alternativamente de aproximadamente 15 a 20 minutos. En otro aspecto, el tiempo de permanencia en la totalidad del termointercambiador o los intercambiadores en espiral conectados en serie puede ser hasta 24 horas o más, típicamente, el tiempo de permanencia es de 1 minuto a 15 horas, preferiblemente de 2 minutos a 1 hora, preferiblemente de 3 minutos a 30 minutos, preferiblemente de aproximadamente 5 a 25 minutos, o alternativamente de aproximadamente 15 a 20 minutos.

En algunas realizaciones, puede estar presente hidrógeno durante el procedimiento de polimerización a una presión parcial de 0,007 a 345 kPa (de 0,001 a 50 psig), preferiblemente de 0,07 a 172 kPa (de 0,01 a 25 psig), más preferiblemente de 0,7 a 70 kPa (de 0,1 a 10 psig). Alternativamente, la concentración de hidrógeno en la alimentación es 500 wppm o menos, preferiblemente 200 wppm o menos .

En diversos aspectos, el polímero se puede producir a una velocidad de ≥ aproximadamente 240 gramos por hora por litro de volumen de reactor (de aproximadamente 2 libras por hora por galón de volumen de reactor), ≥ aproximadamente 480 gramos por hora por litro de volumen de reactor (aproximadamente 4 libras por hora por galón de volumen de reactor), ≥ aproximadamente 600 gramos por hora por litro de volumen de reactor (aproximadamente 5 libras por hora por galón de volumen de reactor), ≥ aproximadamente 1200 gramos por hora por litro de volumen de reactor (aproximadamente 10 libras por hora por galón de volumen de reactor), ≥ aproximadamente 1800 gramos por hora por litro de volumen de reactor (aproximadamente 15 libras por hora por galón de volumen de reactor), ≥ aproximadamente 2400 gramos por hora por litro de volumen de reactor (aproximadamente 20 libras por hora por galón de volumen de reactor), ≥ aproximadamente 3000 gramos por hora por litro de volumen de reactor (aproximadamente 25 libras por hora por galón de volumen de reactor), ≥ aproximadamente 3600 gramos por hora por litro de volumen de reactor (aproximadamente 30 libras por hora por galón de volumen de reactor), ≥ aproximadamente 4195 gramos por hora por litro de volumen de reactor (aproximadamente 35 libras por hora por galón de volumen de reactor), ≥ aproximadamente 4795 gramos por hora por litro de volumen de reactor (aproximadamente 40 libras por hora por galón de volumen de reactor), ≥ aproximadamente 5395 gramos por hora por litro de volumen de reactor (aproximadamente 45 libras por hora por galón de volumen de reactor) o ≥ aproximadamente 5990 gramos por hora por litro de volumen de reactor (aproximadamente 50 libras por hora por galón de volumen de reactor). Preferiblemente, el polímero se produce a una velocidad de ≥ aproximadamente 600 gramos por hora por litro de volumen de reactor (aproximadamente 5 libras por hora por galón de volumen de reactor), ≥ aproximadamente 1200 gramos por hora por litro de volumen de reactor (aproximadamente 10 libras por hora por galón de volumen de reactor) o ≥ aproximadamente 2400 gramos por hora por litro de volumen de reactor (aproximadamente 20 libras por hora por galón de volumen de reactor). Los intervalos divulgados expresamente incluyen combinaciones de cualquiera de los valores enumerados anteriormente, p. ej., de aproximadamente 240 a aproximadamente 5990 gramos por hora por litro de volumen de reactor (aproximadamente de 2 a 50 libras por hora por galón de volumen de reactor), de aproximadamente 600 a aproximadamente 4795 gramos por hora por litro de volumen de reactor (aproximadamente de 5 a 40 libras por hora por galón de volumen de reactor), de aproximadamente 1200 a aproximadamente 3600 gramos por hora por litro de volumen de reactor (aproximadamente de 10 a 30 libras por hora por galón de volumen de reactor), etc.

Preferiblemente, el polímero se produce a una velocidad de aproximadamente 240 a aproximadamente 4795 gramos por hora por litro de volumen de reactor (aproximadamente de 2 a 40 libras por hora por galón de volumen de reactor), preferiblemente de aproximadamente 600 a aproximadamente 3600 gramos por hora por litro de volumen de reactor (aproximadamente de 5 a 30 libras por hora por galón de volumen de reactor), preferiblemente de aproximadamente 1200 a aproximadamente 3000 gramos por hora por litro de volumen de reactor (aproximadamente de 10 a 25 libras por hora por galón de volumen de reactor).

Adicionalmente o alternativamente, el procedimiento de polimerización puede comprender además reciclar al menos una porción del disolvente, el monómero/comonómero, el sistema catalítico y el polímero que salen del al menos un termointercambiador en espiral de nuevo a través de un intercambiador en espiral, que puede ser el mismo termointercambiador en espiral o uno diferente. El polímero se puede producir con una relación de reciclado de ≥ aproximadamente 2, ≥ aproximadamente 5, ≥ aproximadamente 10, ≥ aproximadamente 15, ≥ aproximadamente 20, ≥ aproximadamente 25, ≥ aproximadamente 30, ≥ aproximadamente 35, ≥ aproximadamente 40, ≥ aproximadamente 45, ≥ aproximadamente 50, ≥ aproximadamente 55 o ≥ aproximadamente 60. Preferiblemente, el polímero se puede producir con una relación de reciclado de ≥ aproximadamente 5, ≥ aproximadamente 20 o ≥ aproximadamente 50. Adicionalmente o alternativamente, el polímero se puede producir con una relación de reciclado de ≤ aproximadamente 2, ≤ aproximadamente 5, ≤ aproximadamente 10, ≤ aproximadamente 15, ≤ aproximadamente 20, ≤ aproximadamente 25, ≤ aproximadamente 30, ≤ aproximadamente 35, ≤ aproximadamente 40, ≤ aproximadamente 45, ≤ aproximadamente 50, ≤ aproximadamente 55 o ≤ aproximadamente 60. Los intervalos divulgados expresamente incluyen combinaciones de cualquiera de los valores enumerados anteriormente, p. ej., de aproximadamente 2 a aproximadamente 60, de aproximadamente 5 a aproximadamente 50, de aproximadamente 20 a aproximadamente 25, de aproximadamente 40 a aproximadamente 60, etc. Preferiblemente, el polímero se puede producir con una relación de reciclado de aproximadamente 2 a aproximadamente 60, preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 50, preferiblemente de aproximadamente 6 a aproximadamente 35, preferiblemente de aproximadamente 8 a aproximadamente 20. Adicionalmente, el procedimiento de polimerización se puede efectuar con una relación de reciclado de más de cero a 50, preferiblemente de 1 a 40, preferiblemente de 2 a 30, preferiblemente de 5 a 20, preferiblemente de 5 a 15, donde se define que la relación de reciclado es la relación entre el caudal del circuito de reciclado justo antes de la entrada en el termointercambiador en espiral (solo o en serie) dividido por el caudal de alimentación reciente al termointercambiador en espiral (solo o en serie).

Los tipos de reactor de termointercambiador en espiral se pueden usar junto con otros tipos de reactores tales como un reactor CSTR, de lecho fluidizado, de circuito, de lechada y tubular en un sistema de polimerización. Los reactores se pueden disponer en configuraciones bien en serie o bien en paralelo. El sistema de polimerización se puede usar para producir combinaciones en el reactor de polímeros o copolímeros olefínicos.

B. Monómeros

Esta invención se puede usar para la polimerización de cualesquiera monómeros. Monómeros útiles en la presente memoria incluyen olefinas C_2 a C_{40} sustituidas o no sustituidas, preferiblemente olefinas C_2 a C_{20}, preferiblemente olefinas C_2 a C_{12}, preferiblemente etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno, y sus isómeros.

En una realización de la invención, el monómero comprende propileno y comonómeros opcionales que comprenden una o más olefina C_2 (etileno) u olefinas C_4 a C_{40}, preferiblemente olefinas C_4 a C_{20}, o preferiblemente olefinas C_6 a C_{12}. Los monómeros olefínicos C_4 a C_{40} pueden ser lineales, ramificados o cíclicos. Las olefinas cíclicas C_4 a C_{40} pueden estar tensionadas o no tensionadas, ser monocíclicas o policíclicas, y opcionalmente pueden incluir heteroátomos y/o uno o más grupos funcionales.

En otra realización de la invención, el monómero comprende etileno y comonómeros opcionales que comprenden una o más olefinas C_3 a C_{40}, preferiblemente olefinas C_4 a C_{20}, o preferiblemente olefinas C_6 a C_{12}. Los monómeros olefínicos C_3 a C_{40} pueden ser lineales, ramificados o cíclicos. Las olefinas cíclicas C_3 a C_{40} pueden estar tensionadas o no tensionadas, ser monocíclicas o policíclicas, y opcionalmente pueden incluir heteroátomos y/o uno o más grupos funcionales.

Monómeros y comonómeros opcionales olefínicos C_2 a C_{40} ejemplares incluyen etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno, norborneno, norbornadieno, diciclopentadieno, ciclopenteno, ciclohepteno, ciclooctено, ciclooctadieno, ciclododeceno, 7-oxanorborneno, 7-oxanorbornadieno, sus derivados sustituidos, y sus isómeros, preferiblemente hexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, dodeceno, ciclooctено, 1,5-ciclooctadieno, 1-hidroxi-4-ciclooctено, 1-acetoxi-4-ciclooctено, 5-metilciclopenteno, ciclopenteno, diciclopentadieno, norborneno, norbornadieno, y sus respectivos homólogos y derivados, preferiblemente norborneno, norbornadieno y diciclopentadieno.

En una realización preferida, están presentes uno o más dienos en el polímero producido en la presente memoria en hasta 10% en peso, preferiblemente en de 0,00001 a 8,0% en peso, preferiblemente de 0,002 a 8,0% en peso, aún más preferiblemente de 0,003 a 8,0% en peso, basándose en el peso total de la composición. En algunas realizaciones, se añaden a la polimerización 500 ppm o menos de dieno, preferiblemente 400 ppm o menos, preferiblemente 300 ppm o menos. En otras realizaciones, se añaden a la polimerización al menos 50 ppm de dieno,

o 100 ppm o más, o 150 ppm o más.

Monómeros diolefínicos útiles en esta invención incluyen cualquier estructura hidrocarbonada, preferiblemente C_4 a C_{30}, que tenga al menos dos enlaces insaturados, en los que al menos uno de los enlaces insaturados se incorpora fácilmente a una cadena polimérica durante el crecimiento de cadena. Se prefiere más que los monómeros diolefínicos se seleccionen de monómeros α,ω-diénicos (es decir, monómeros divinílicos). Más preferiblemente, los monómeros diolefínicos son monómeros divinílicos lineales, lo más preferiblemente los que contienen de 4 a 30 átomos de carbono. Ejemplos de dienos preferidos incluyen butadieno, pentadieno, hexadieno, heptadieno, octadieno, nonadieno, decadieno, undecadieno, dodecadieno, tridecadieno, tetradecadieno, pentadecadieno, hexadecadieno, heptadecadieno, octadecadieno, nonadecadieno, icosadieno, heneicosadieno, docosadieno, tricosadieno, tetracosadieno, pentacosadieno, hexacosadieno, heptacosadieno, octacosadieno, nonacosadieno, triacontadieno, dienos particularmente preferidos incluyen 1,6-heptadieno, 1,7-octadieno, 1,8-nonadieno, 1,9-decadieno, 1,10-undecadieno, 1,11-dodecadieno, 1,12-tridecadieno, 1,13-tetradecadieno, y polibutadienos de bajo peso molecular (Mw menos de 1000 g/mol). Dienos cíclicos preferidos incluyen ciclopentadieno, 5-vinil-2-norborneno, norbornadieno, 5-etiliden-2-norborneno, divinilbenceno, diciclopentadieno o diisoolefinas que contienen anillos superiores con o sin sustituyentes en diversas posiciones del anillo.

C. Polímeros

Esta invención también se refiere a composiciones poliméricas de interés producidas por los métodos descritos en la presente memoria.

En una realización preferida de la invención, el procedimiento de polimerización descrito en la presente memoria produce homopolímeros y copolímeros de uno, dos, tres, cuatro o más monómeros olefínicos C_2 a C_{40}, preferiblemente monómeros α-olefínicos C_2 a C_{20}. Monómeros particularmente útiles incluyen etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno, sus isómeros, y sus mezclas.

Asimismo, el procedimiento de esta invención produce polímeros olefínicos, preferiblemente homopolímeros y copolímeros polietilénicos y polipropilénicos. En una realización preferida, los polímeros producidos en la presente memoria son homopolímeros de etileno u homopolímeros de propileno.

Alternativamente, los polímeros producidos en la presente memoria son copolímeros de una olefina C_2 a C_{40} y una, dos o tres o más olefinas C_2 a C_{40} diferentes, (cuando las olefinas C_2 a C_{40} son preferiblemente olefinas C_3 a C_{20}, preferiblemente son α-olefina C_3 a C_{12}, preferiblemente son propileno, buteno, hexeno, octeno, deceno, dodeceno, preferiblemente propileno, buteno, hexeno, octeno, o una de sus mezclas).

Alternativamente, los polímeros producidos en la presente memoria son copolímeros de etileno que tienen preferiblemente de 0 a 25% en moles (alternativamente de 0,5 a 20% en moles, alternativamente de 1 a 15% en moles, preferiblemente de 3 a 10% en moles) de uno o más comonómeros olefínicos C_3 a C_{20} (preferiblemente una α-olefina C_3 a C_{12}, preferiblemente propileno, buteno, hexeno, octeno, deceno, dodeceno, preferiblemente propileno, buteno, hexeno u octeno).

Alternativamente, los polímeros producidos en la presente memoria son copolímeros de propileno que tienen preferiblemente de 0 a 25% en moles (alternativamente de 0,5 a 20% en moles, alternativamente de 1 a 15% en moles, preferiblemente de 3 a 10% en moles) de uno o más comonómeros olefínicos C2 o C4 a C20 (preferiblemente etileno o una α-olefina C4 a C12, preferiblemente etileno, buteno, hexeno, octeno, deceno, dodeceno, preferiblemente etileno, buteno, hexeno u octeno).

Los polímeros producidos en la presente memoria son combinaciones en el reactor de dos o más componentes poliméricos. Los componentes poliméricos se pueden producir usando múltiples catalizadores en un reactor de polimerización y/o usando múltiples reactores en configuraciones bien en serie o bien en paralelo. La composición, el peso molecular y la fracción de cada componente polimérico en la combinación se pueden controlar a través del diseño del reactor y condiciones de procedimiento tales como composición de la alimentación, configuración del reactor, elección del catalizador y temperatura.

Típicamente, los polímeros producidos en la presente memoria tienen un Mw de 5.000 a 1.000.000 g/mol (preferiblemente de 25.000 a 750.000 g/mol, preferiblemente de 50.000 a 500.000 g/mol) y/o una Mw/Mn de más de 1 a 40 (alternativamente de 1,2 a 20, alternativamente de 1,3 a 10, alternativamente de 1,4 a 5, de 1,5 a 4, alternativamente de 1,5 a 3).

En una realización preferida, el polímero producido en la presente memoria tiene una distribución del peso molecular unimodal o multimodal según se determina mediante cromatografía de penetración en gel (GPC, por sus siglas en inglés). Por "unimodal" se entiende que el trazo de GPC tiene un pico o punto de inflexión. Por "multimodal" se entiende que el trazo de GPC tiene al menos dos picos o puntos de inflexión. Un punto de inflexión es el punto en el que la segunda derivada de la curva cambia de signo (p. ej., de negativo a positivo o viceversa).

A menos que se indique otra cosa, Mw, Mn, MWD se determinan mediante GPC según se describe en el documento US 2006/0173123, pp. 24-25, párrafos [0334] a [0341].

En una realización preferida, el polímero producido tiene un índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI, por sus siglas en inglés) de 50% o más, preferiblemente 60% o más, preferiblemente 70% o más. El CDBI es una medida de la distribución de la composición de monómero dentro de las cadenas poliméricas y se mide mediante el procedimiento descrito en la publicación PCT WO 93/03093, publicada el 18 de febrero de 1993, específicamente las columnas 7 y 8, así como en Wild et al., J. Poly. Sci., Poly. Phys. Ed., Vol. 20, p. 441, (1982) y el documento US 5.008.204, incluyendo que las fracciones que tienen un peso molecular promedio en peso (Mw) por debajo de 15.000 se ignoran cuando se determina el CDBI.

Los polímeros se pueden estabilizar y formar en gránulos usando equipos y métodos convencionales, tales como al mezclar el polímero y un estabilizante (tal como un antioxidante) juntos directamente en un mezclador, tal como, por ejemplo, una extrusora de uno o dos tornillos, y a continuación granular la combinación. Adicionalmente, se pueden incluir aditivos en los gránulos. Estos aditivos son muy conocidos en la especialidad y pueden incluir, por ejemplo: cargas; antioxidantes (p. ej., materiales fenólicos impedidos tales como IRGANOX™ 1010 o IRGANOX™ 1076 disponibles de Ciba-Geigy); fosfitos (p. ej., IRGAFOS™ 168 disponible de Ciba-Geigy); aditivos antiadherentes; adherentes, tales como polibutenos, resinas terpénicas, resinas hidrocarbonadas alifáticas y aromáticas, estearatos de metales alcalinos y glicerol, y colofonias hidrogenadas; estabilizantes UV; termoestabilizantes; agentes antibloqueantes; agentes de liberación; agentes antiestáticos; pigmentos; colorantes; tintes; ceras; sílice; cargas; talco; y similares.

D. Combinaciones de polímeros

En otra realización, el polímero (preferiblemente el polietileno o polipropileno) producido en la presente memoria se combina con uno o más polímeros adicionales antes de formarse como una película, una pieza moldeada u otro artículo. Otros polímeros útiles incluyen polietileno, polipropileno isotáctico, polipropileno altamente isotáctico, polipropileno sindiotáctico, copolímero aleatorio de propileno y etileno, y/o buteno, y/o hexeno, polibuteno, etileno-acetato de vinilo, LDPE, LLDPE, HDPE, etileno-acetato de vinilo, etileno-acrilato de metilo, copolímeros de ácido acrílico, poli(metacrilato de metilo) o cualesquiera otros polímeros polimerizables mediante un procedimiento con radicales libres a alta presión, poli(cloruro de vinilo), polibuteno-1, polibuteno isotáctico, resinas de ABS, caucho de etileno-propileno (EPR, por sus siglas en inglés), EPR vulcanizado, EPDM, un copolímero de bloques, copolímeros de bloques estirénicos, poliamidas, policarbonatos, resinas de PET, polietileno reticulado, copolímeros de etileno y alcohol vinílico (EVOH), polímeros de monómeros aromáticos tales como poliestireno, poli-1-ésteres, poliacetal, poli(fluoruro de vinilideno), polietilenglicoles y/o poliisobutileno.

En una realización preferida, el polímero (preferiblemente el polietileno o polipropileno) está presente en las combinaciones anteriores, de 10 a 99% en peso, basándose en el peso de los polímeros en la combinación, preferiblemente de 20 a 95% en peso, aún más preferiblemente de al menos 30 a 90% en peso, aún más preferiblemente de al menos 40 a 90% en peso, aún más preferiblemente de al menos 50 a 90% en peso, aún más preferiblemente de al menos 60 a 90% en peso, aún más preferiblemente de al menos 70 a 90% en peso.

Las combinaciones descritas anteriormente se pueden producir al mezclar los polímeros de la invención con uno o más polímeros (según se describe anteriormente), al conectar reactores entre sí en serie para formar combinaciones de reactores o al usar más de un catalizador en el mismo reactor para producir múltiples especies de polímero. Los polímeros se pueden mezclar entre sí antes de introducirse en la extrusora o se pueden mezclar en una extrusora.

Las combinaciones se pueden formar usando equipos y métodos convencionales, tal como al combinar en seco los componentes individuales y posteriormente mezclar en estado fundido en un mezclador, o al mezclar los componentes entre sí directamente en un mezclador, tal como, por ejemplo, un mezclador Banbury, un mezclador Haake, un mezclador interno Brabender o una extrusora de uno o dos tornillos, que pueden incluir una extrusora de combinación y una extrusora de un brazo usadas directamente aguas abajo de un procedimiento de polimerización, que puede incluir combinar polvos o gránulos de las resinas en la tolva de la extrusora de películas. Adicionalmente, se pueden incluir aditivos en la combinación, en uno o más componentes de la combinación, y/o en un producto formado a partir de la combinación, tal como una película, si se desea. Estos aditivos son muy conocidos en la especialidad y pueden incluir, por ejemplo: cargas; antioxidantes (p. ej., materiales fenólicos impedidos tales como IRGANOX™ 1010 o IRGANOX™ 1076 disponibles de Ciba-Geigy); fosfitos (p. ej., IRGAFOS™ 168 disponible de Ciba-Geigy); aditivos antiadherentes; adherentes, tales como polibutenos, resinas terpénicas, resinas hidrocarbonadas alifáticas y aromáticas, estearatos de metales alcalinos y glicerol, y colofonias hidrogenadas; estabilizantes UV; termoestabilizantes; agentes antibloqueantes; agentes de liberación; agentes antiestáticos; pigmentos; colorantes; tintes; ceras; sílice; cargas; talco; y similares.

E. Aplicaciones

Los polímeros producidos en el procedimiento de la invención son útiles para diversas aplicaciones. En una realización, el polímero descrito en la presente memoria se pueden conformar en artículos de uso final deseables mediante cualquier medio adecuado conocido en la especialidad. Son particularmente útiles para elaborar artículos mediante un procedimiento de moldeo, incluyendo, pero no limitado a, técnicas de moldeo por inyección, moldeo por inyección asistido por gas, moldeo por soplado con extrusión, moldeo por soplado con inyección, moldeo por soplado con estiramiento por inyección, moldeo por compresión, moldeo giratorio, moldeo por espumación,

termoconformación, extrusión de láminas, extrusión de perfiles, elastosoldadura y moldeo por compresión. En otra realización, el polímero descrito en la presente memoria se puede usar para preparar artículos y productos médicos elásticos no tejidos. Los productos no tejidos descritos anteriormente se pueden usar en artículos tales como productos higiénicos, incluyendo, pero no limitados a, pañales, productos de cuidado femenino y productos para incontinencia en adultos. Usos deseables también incluyen tubos y conductos, y otros artículos de fabricación moldeados. Otros usos incluyen elaboración de membranas y películas, especialmente películas sopladas y coladas. Los polímeros descritos en la presente memoria son útiles para aplicaciones de techado, tales como para membranas de techado de poliolefina termoplástica. Los polímeros producidos mediante el procedimiento de la invención y sus combinaciones son útiles en aplicaciones a automóviles. Alternativamente, el polímero descrito en la presente memoria se puede usar como adhesivos para aplicaciones tales como envasado, carpintería y estratificación.

F. Sistema catalítico

Se puede usar en esta invención cualquier catalizador de polimerización conocido, por ejemplo un sistema catalítico Ziegler-Natta, catalizadores de cromo, un sistema catalítico de metaloceno, un catalizador piridildiamídico u otros catalizadores de un solo centro, o una de sus combinaciones incluyendo un catalizador bimetálico (es decir, Z/N y/o metaloceno). Catalizadores preferidos son los capaces de polimerizar una olefina C2 a C20 para producir un polímero que tiene un peso molecular promedio en peso de 5.000 g/mol o más a una temperatura de polimerización de 60 °C o más. El sistema catalítico usado en el procedimiento de polimerización descrito en la presente memoria puede comprender catalizador (p. ej., un compuesto catalítico de polimerización de olefinas, tal como un compuesto de metaloceno, un compuesto piridildiamídico, etc.) y un activador. El catalizador (p. ej., un compuesto catalítico de polimerización de olefinas, tal como un compuesto de metaloceno, un compuesto piridildiamídico, etc.) y un activador se pueden combinar en cualquier orden. Por ejemplo, el catalizador (p. ej., un compuesto catalítico de polimerización de olefinas, tal como un compuesto de metaloceno, un compuesto piridildiamídico, etc.) y el activador se pueden combinar antes de poner en contacto con el monómero. Alternativamente, el activador se puede añadir a una solución del monómero y el catalizador (p. ej., un compuesto catalítico de polimerización de olefinas, tal como un compuesto de metaloceno, un compuesto piridildiamídico, etc.). Preferiblemente, el activador y el catalizador (p. ej., un compuesto catalítico de polimerización de olefinas, tal como un compuesto de metaloceno, un compuesto piridildiamídico, etc.) se ponen en contacto para formar el sistema catalítico antes de entrar en el al menos un termointercambiador en espiral, más preferiblemente inmediatamente antes de entrar en el al menos un termointercambiador en espiral. Según se usa en la presente memoria, "inmediatamente" se refiere a un período de tiempo de aproximadamente 1 a aproximadamente 120 segundos, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 60 segundos, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 segundos antes de que el activador y el catalizador (p. ej., un compuesto catalítico de polimerización de olefinas, tal como un compuesto de metaloceno, un compuesto piridildiamídico, etc.) entren en el al menos un termointercambiador en espiral. Adicionalmente o alternativamente, el activador se puede introducir en una corriente de reciclado que comprende el monómero, el sistema catalítico y el polímero.

El sistema catalítico puede comprender además un soporte. Métodos para elaborar el catalizador soportado son muy conocidos por los expertos en la especialidad. Un soporte típico puede ser cualquier soporte tal como talco, un óxido inorgánico, arcilla y minerales arcillosos, compuestos estratificados intercambiados iónicamente, tierra de diatomeas, silicatos, zeolitas o un material de soporte resinoso tal como una poliolefina. Óxidos inorgánicos específicos incluyen sílice y alúmina, usados solos o en combinación con otros óxidos inorgánicos tales como magnesia, titania, circonia y similares. Los óxidos inorgánicos usados como soporte se caracterizan por tener un tamaño de partícula promedio que varía de 30-600 micras, deseablemente de 30-100 micras, una superficie específica de 50-1.000 metros cuadrados por gramo, deseablemente de 100-400 metros cuadrados por gramo, un volumen de poros de 0,5-3,5 cc/g, deseablemente de aproximadamente 0,5-2 cc/g.

El sistema catalítico se puede secar e introducir en el termointercambiador en espiral como un sólido (tal como un polvo), suspender en aceite mineral e introducir como una lechada en aceite mineral, combinar con un material de disolvente hidrocarbonado típico (tal como hexano, isopentano, etc.) e introducir como una suspensión, o cualquier otro medio típico en la especialidad.

Compuestos de metaloceno

Los catalizadores de metaloceno son compuestos organometálicos de los Grupos 3 a 6 que tienen ligandos que consisten en de uno a dos radicales ciclopentadienilo (Cp) (que pueden estar sustituidos o no sustituidos y pueden ser iguales o diferentes) coordinados con un metal de transición a través de un enlace π. Los grupos Cp también pueden incluir la sustitución por radicales hidrocarbilo lineales, ramificados o cíclicos y deseablemente radicales hidrocarbilo cíclicos a fin de formar otras estructuras anulares contiguas, incluyendo, por ejemplo, grupos indenilo, azulenilo y fluorenilo. Estas estructuras anulares adicionales también pueden estar sustituidas o no sustituidas por radicales hidrocarbilo y deseablemente radicales hidrocarbilo C_1-C_{20}.

Catalizadores de metaloceno adecuados se divulgan, por ejemplo, en las Pat. EE. UU. Nº 4,530,914, 4,542,199, 4,769,910, 4,808,561, 4,871,705, 4,933,403, 4,937,299, 5,017,714, 5,026,798, 5,057,475, 5,120,867, 5,132,381, 5,155,180, 5,198,401, 5,278,119, 5,304,614, 5,324,800, 5,350,723, 5,391,790, 5,436,305, 5,510,502, 5,145,819,

5,243,001, 5,239,022, 5,329,033, 5,296,434, 5,276,208, 5,672,668, 5,304,614, 5,374,752, 5,510,502, 4,931,417, 5,532,396, 5,543,373, 6,100,214, 6,228,795, 6,124,230, 6,114,479, 6,117,955, 6,087,291, 6,140,432, 6,245,706, 6,194,341, 7,141,632 y WO 97/32906, 98/014585, 98/22486 y 00/12565, US20150025209.

Ejemplos ilustrativos, pero no limitativos, de compuestos de monociclopentadienilmetaloceno preferidos para el uso en el sistema catalítico incluyen:

dimetilsilil-(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio-dimetilo,

dicloruro de dimetilsilil-(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio,

dimetilsilil-(tetrametilciclopentadienil)(t-butilamido)titanio-dimetilo,

dimetilo de dimetilsilil-(tetrametilciclopentadienil)(t-butilamido)titanio,

μ-$(CH_3)_2$Si(ciclopentadienil)(1-adamantilamido)M$(R)_2$;

μ-$(CH_3)_2$Si(3-terc-butilciclopentadienil)(l-adamantilamido)M$(R)_2$;

μ-$(CH_3)_2$(tetrametilciclopentadienil)(1-adamantilamido)M$(R)_2$;

μ-$(CH_3)_2$Si(tetrametilciclopentadienil)(1-adamantilamido)M$(R)_2$;

μ-$(CH_3)_2$C(tetrametilciclopentadienil)(1-adamantilamido)M$(R)_2$;

μ-$(CH_3)_2$Si(tetrametilciclopentadienil)(1-terc-butilamido)M$(R)_2$;

μ-$(CH_3)_2$Si(fluorenil)(1-terc-butilamido)M$(R)_2$;

μ-$(CH_3)_2$Si(tetrametilciclopentadienil)(1-ciclododecilamido)M$(R)_2$; y

μ-$(C_6H_5)_2$C(tetrametilciclopentadienil)(1-ciclododecilamido)M$(R)_2$;

Donde M se selecciona de un grupo que consiste en Ti, Zr, y Hf y R se selecciona de halógeno o alquilo C_1 a C_5, preferiblemente R es un grupo metilo.

Ejemplos ilustrativos, pero no limitativos, de compuestos de bisciclopentadienilmetaloceno preferidos incluyen:

Bis(tetrahidroindeno)HfMe$_2$;

bis(1-butil,3-metilciclopentadienil)ZrCl_2;

bis-(n-butilciclopentadienil)ZrCl_2;

(dimetilsilil)$_2$Obis(indenil)ZrCl_2;

dimetilsilil-(3-(3-metilbutil)ciclopentadienil)(2,3,4,5-tetrametilciclopentadienil)ZrCl_2;

dimetilsililbis(tetrahidroindenil)ZrCl_2;

dimetilsilil-(3-fenil-indenil)(tetrametilciclopentadienil)ZrCl_2;

dimetilsilil-(3-neopentilciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil)HfCl_2;

tetrametildisililen-bis(4-(3,5-di-terc-butilfenil)-indenil)ZrCl_2; y

ciclopentadienil-(1,3-difenilciclopentadienil)ZrCl_2.

Metalocenos particularmente preferidos incluyen los seleccionados del grupo que consiste en:

dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio, dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)circonio, bis(pentametilciclopentadienil)circonio-dimetilo, dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)hafnio, bis(pentametilciclopentadienil)circonio-dimetilo, dicloruro de bis(1-metil-3-n-butilciclopentadienil)circonio, bis(1-metil-3-n-butilciclopentadienil)circonio-dimetilo, dicloruro de bis(1-metil-3-n-butilciclopentadienil)hafnio, bis(1-metil-3-n-butilciclopentadienil)circonio-dimetilo, dicloruro de bis(indenil)circonio, bis(indenil)circonio-dimetilo, dicloruro de bis(tetrahidro-1-indenil)circonio, bis(tetrahidro-1-indenil)circonio-dimetilo, dicloruro de dimetilsililbis(tetrahidroindenil)circonio, dimetilsililbis(tetrahidroindenil)circonio-dimetilo, dicloruro de dimetilsililbis(indenil)circonio, dimetilsilil-(bisindenil)circonio-dimetilo, dicloruro de dimetilsililbis(ciclopentadienil)circonio, dimetilsililbis(ciclopentadienil)circonio-dimetilo, dicloruro de dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)circonio y dimetilsililbis(2-metil-4-fenil indenil)circonio-dimetilo.

Metalocenos particularmente útiles incluyen los seleccionados del grupo que consiste en:

dicloruro de bis(indenil)circonio; bis(indenil)circonio-dimetilo; dicloruro de bis(indenil)hafnio; bis(indenil)hafnio-dimetilo; 1,1'-bis(4-trietilsililfenil)metilen-(ciclopentadienil)(3,8-di-terc-butil-1-fluorenil)hafnio-dimetilo (suponiendo que el puente se considera la posición 1); y dicloruro de 1,1'-bis(4-trietilsililfenil)metilen-(ciclopentadienil)(3,8-di-terc-butil-1-fluorenil)hafnio (suponiendo que el puente se considera la posición 1). Para catalizadores útiles adicionales, por favor, véase el documento US 6,506,857.

Combinaciones particularmente útiles de compuestos de metaloceno incluyen:

$SiMe_2(Me_4Cp)(cC_{12}N)TiMe_2$ y bis(1-Bu,3-Me-Cp) $ZrCl_2$;

$SiMe_2(Me_4Cp)(cC_{12}N)TiMe_2$ y $(SiMe_2)$-bis(indenil)$ZrCl_2$;

$SiMe_2(Me_4Cp)(cC_{12}N)TiMe_2$ y $(SiMe_2)_2O$-bis(indenil)$ZrCl_2$;

$SiMe_2(Me_4Cp)(cC_{12}N)TiMe_2$ y $(SiMe_2)_2O$-bis(indenil)$ZrMe_2$;

$SiMe_2(Me_4Cp)(cC_{12}N)TiMe_2$ y $SiMe_2$(3-neopentilCp)$((Me_4Cp)HfCl_2$;

$SiMe_2(Me_4Cp)(cC_{12}N)TiMe_2$ y $SiMe_2$(3-neopentilciclopentadienil)$(Me_4Cp)HfMe_2$;

$SiMe_2(Me_4Cp)$(1-adamantilamido)$TiMe_2$ y bis(1-Bu,3-MeCp)$ZrCl_2$; y

$SiMe_2(Me_4Cp)$(1-t-butilamido)$TiMe_2$ y bis(1-Bu,3-MeCp)$ZrCl_2$.

Compuestos de metaloceno que son particularmente útiles en el procedimiento de polimerización incluyen uno o más de:

dicloruro de dimetilsililen-bis(2-ciclopropil-4-fenilindenil)circonio; dicloruro de dimetilsililen-bis(2-ciclopropil-4-fenilindenil)hafnio; dicloruro de dimetilsililen-bis(2-metil-4-fenilindenil)circonio; dicloruro de dimetilsililen-bis(2-metil-4-fenilindenil)hafnio; dicloruro de dimetilsililen-bis(2-metil-4-ortobifenilindenil)hafnio; dicloruro de dimetilsililen-bis(2-metil-4-ortobifenilindenil)circonio; dicloruro de dimetilsililen-(2-ciclopropil-4-ortobifenilindenil)(2-metil-4-3',5'-di-t-butilfenilindenil)hafnio; dicloruro de dimetilsililen-(2-ciclopropil-4-ortobifenilindenil)(2-metil-4-3',5'-di-t-butilfenilindenil)circonio; dimetilsililen-(2-isopropil-4(4-t-butil)fenil)indenil) (2-metil-4-fenil indenil) circonio; dicloruro de dimetilsililen-(2-isopropil-4(4-t-butil)fenil)indenil) (2-metil-4-fenil indenil) hafnio; dicloruro de dimetilsililen-(2-isopropil-4(4-t-butil)fenil)indenil)(2-metil,4-t-butilindenil)circonio; dicloruro de dimetilsililen-(2-isopropil-4(4-t-butil)fenil)indenil)(2-metil, 4-t-butilindenil)hafnio; dicloruro de dimetilsililen-(2-isopropil-4(4-t-butil)fenil)indenil)(2-metil-4-fenilindacenil)circonio; dicloruro de dimetilsililen-(2-isopropil-4(4-t-butil)fenil)indenil)(2-metil-4-fenilindacenil)hafnio; dicloruro de dimetilsililen-(4-*o*-bifenil-2-(1-metilciclohexil)metil-indenil)(4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-2-metil-indenil)circonio; y dicloruro de dimetilsililen-(4-*o*-bifenil-2-(1-metilciclohexil)metil-indenil)(4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-2-metil-indenil)hafnio; donde, en realizaciones alternativas, el dicloruro en cualquiera de los compuestos listados anteriormente se puede reemplazar por dialquilo (tal como dimetilo), dialcarilo, difluoruro, diyoduro o dibromuro, o una de sus combinaciones.

Ejemplos ilustrativos, pero no limitativos, de bisciclopentadienilmetalocenos preferidos del tipo descrito en el Grupo 1 anterior para la invención son los isómeros racémicos de:

μ-$(CH_3)_2Si(indenil)_2M(Cl)_2$

μ-$(CH_3)_2Si(indenil)_2M(CH_3)_2$

μ-$(CH_3)_2Si(tetrahidroindenil)_2M(Cl)_2$

μ-$(CH_3)_2Si(tetrahidroindenil)_2M(CH_3)_2$

μ-$(CH_3)_2Si(indenil)_2M(CH_2CH_3)_2$

μ-$(C_6H_5)_2C(indenil)_2M(CH_3)_2$

en los que M se elige de un grupo que consiste en Zr y Hf.

Ejemplos ilustrativos, pero no limitativos, de ciclopentadienilmetalocenos asimétricos preferidos del tipo descrito en el Grupo 1 anterior para la invención son:

μ-$(O_6H_5)_2C$(ciclopentadienil)(fluorenil)$M(R)_2$

μ-$(CH_5)_2C$(3-metilciclopentadienil)(fluorenil)$M(R)_2$

μ-$(CH_3)_2C$(ciclopentadienil)(fluorenil)$M(R)_2$

μ-$(C_6H_5)_2$C(ciclopentadienil)(2-metilindenil)M$(R)_2$

μ-$(C_6H_5)_2$C(3-metilciclopentadienil)(2-metilindenil)M$(R)_2$

μ-(p-trietilsililfenil)$_2$C(ciclopentadienil)(3,8-di-t-butilfluorenil)M$(R)_2$

μ-$(C_6H_5)_2$C(ciclopentadienil)(2,7-dimetilindenil)M$(R)_2$

μ-$(CH_3)_2$C(ciclopentadienil)(2,7-dimetilindenil)M$(R)_2$.

en los que M se elige del grupo que consiste en Zr y Hf y R se elige del grupo que consiste en Cl y CH_3.

Ejemplos ilustrativos, pero no limitativos, de monociclopentadienilmetalocenos preferidos del tipo descrito en el grupo 2 anterior para la invención son:

μ-$(CH_3)_2$Si(ciclopentadienil)(1-adamantilamido)M$(R)_2$

μ-$(CH_3)_2$Si(3-terc-butilciclopentadienil)(1-adamantilamido)M$(R)_2$

μ-$(CH_3)_2$Si(tetrametilciclopentadienil)(1-adamantilamido)M$(R)_2$

μ-$(CH_3)_2$C(tetrametilciclopentadienil)(1-adamantilamido)M$(R)_2$

μ-$(CH_3)_2$Si(tetrametilciclopentadienil)(1-terc-butilamido)M$(R)_2$

μ-$(CH_3)_2$Si(fluorenil)(1-terc-butilamido)M$(R)_2$

μ-$(CH_3)_2$Si(tetrametilciclopentadienil)(1-ciclododecilamido)M$(R)_2$

μ-$(CH_3)_2$C(tetrametilciclopentadienil)(1-ciclododecilamido)M$(R)_2$

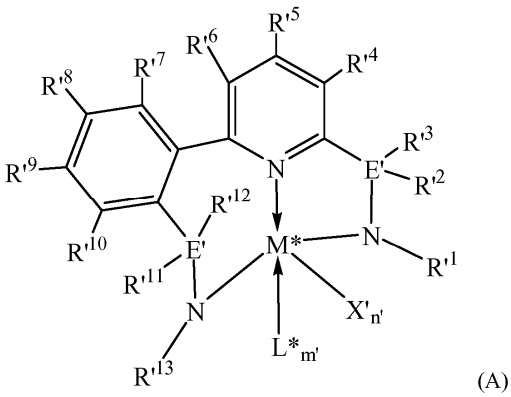
en los que M se selecciona de un grupo que consiste en Ti, Zr y Hf y en los que R se selecciona de Cl y CH_3.

En una realización preferida en cualquiera de los procedimientos descritos en la presente memoria, se puede usar un compuesto de metaloceno, p. ej., los compuestos de metaloceno no son diferentes. Para los propósitos de esta invención, un compuesto de metaloceno se considera diferente de otro si difieren en al menos un átomo. Por ejemplo "dicloruro de bisindenilcirconio" es diferente de “dicloruro de (indenil)(2-metilindenil)circonio" que es diferente de "dicloruro de (indenil)(2-metilindenil)hafnio". Los compuestos de metaloceno que difieren solamente por el isómero se consideran iguales para los propósitos de esta invención, p. ej., se considera que *rac*-dimetilsililbis(2-metil-4-fenil)hafnio-dimetilo es igual que *meso*-dimetilsililbis(2-metil-4-fenil)hafnio-dimetilo.

Compuesto piridildiamídico

El término "compuesto de piridildiamídico”, "complejo piridildiamídico" o "complejo de piridildiamida" o "catalizador piridildiamídico" o “catalizador de piridildiamida" se refiere a una clase de complejos de coordinación descritos en los documentos US 7,973.116, US 2012/0071616, US 2011/0224391, US 2011/0301310, US 2014/0221587, US 2014/0256893, US 2014/0316089, US 2015/0141590 y US 2015/0141601, que presentan un ligando tridentado dianiónico que está coordinado a un centro metálico a través de un átomo donante básico de Lewis neutro (p. ej., un grupo piridina) y un par de donantes de amido o fosfido aniónicos (es decir, amina o fosfina desprotonada). En estos complejos, el ligando piridildiamido se coordina al metal con la formación de un anillo de quelato de cinco miembros y un anillo de quelato de siete miembros. Es posible que átomos adicionales del ligando piridildiamido se coordinen al metal sin afectar a la función del catalizador tras la activación; un ejemplo de esto podría ser un grupo arilo sustituido ciclometalado que forme un enlace adicional con el centro metálico.

En un aspecto de la invención, el sistema catalítico comprende un complejo de piridildiamido-metal de transición representado por la Fórmula (A):



(A)

en la que:

M* es un metal del Grupo 4 (preferiblemente hafnio);

cada grupo E' se selecciona independientemente de carbono, silicio o germanio (preferiblemente carbono);

cada X' es un grupo de salida aniónico (preferiblemente alquilo, arilo, hidruro, alquilsilano, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, triflato, carboxilato, alquilsulfonato);

L* es una base de Lewis neutra (preferiblemente éter, amina, tioéter);

R'^{1} y R'^{13} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrocarbilos, hidrocarbilos sustituidos y grupos sililo (preferiblemente arilo);

R'^{2}, R'^{3}, R'^{4}, R'^{5}, R'^{6}, R'^{7}, R'^{8}, R'^{9}, R'^{10}, R'^{11} y R'^{12} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos, alcoxi, sililo, amino, ariloxi, hidrocarbilos sustituidos, halógeno y fosfino;

n' es 1 o 2;

m' es 0, 1 o 2; y

dos grupos X' pueden estar ligados entre sí para formar un grupo dianiónico;

dos grupos L* pueden estar ligados entre sí para formar una base de Lewis bidentada;

un grupo X' puede estar ligado a un grupo L* para formar un grupo bidentado monoaniónico;

R'^{7} y R'^{8} pueden estar ligados para formar un anillo (preferiblemente un anillo aromático, un anillo aromático de seis miembros, siendo -CH=CHCH=CH- el grupo $R'^{7}R'^{8}$ ligado); y

R'^{10} y R'^{11} pueden estar ligados para formar un anillo (preferiblemente un anillo de cinco miembros, siendo -CH_2CH_2-el grupo $R'^{10}R'^{11}$ ligado, un anillo de seis miembros, siendo -$CH_2CH_2CH_2$- el grupo $R'^{10}R'^{11}$ ligado).

En cualquier realización descrita en la presente memoria, M* es preferiblemente Zr o Hf, preferiblemente Hf.

En cualquier realización descrita en la presente memoria, los grupos R' anteriores (R'^{1}, R'^{2}, R'^{3}, R'^{4}, R'^{5}, R'^{6}, R'^{7}, R'^{8}, R'^{9}, R'^{10}, R'^{11} R'^{12} y R'^{13}) contienen preferiblemente hasta 30, preferiblemente no más de 30 átomos de carbono, especialmente de 2 a 20 átomos de carbono.

En una realización preferida de la invención, R'^{1} se selecciona de grupos fenilo que están variadamente sustituidos con entre cero y cinco sustituyentes que incluyen F, Cl, Br, I, CF_3, NO_2, alcoxi, dialquilamino, arilo y grupos alquilo que tienen de 1 a 10 carbonos, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, y sus isómeros.

En cualquier realización descrita en la presente memoria, preferiblemente R'^{1} y R'^{13} se seleccionan independientemente de grupos fenilo que están variadamente sustituidos con entre cero y cinco sustituyentes que incluyen F, Cl, Br, I, CF_3, NO_2, alcoxi, dialquilamino, arilo y grupos alquilo con entre uno y diez carbonos, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, y sus isómeros.

En cualquier realización descrita en la presente memoria, preferiblemente E es carbono, y R'^{1} y R'^{13} se seleccionan independientemente de grupos fenilo que están variadamente sustituidos con entre cero y cinco sustituyentes que incluyen F, Cl, Br, I, CF_3, NO_2, alcoxi, dialquilamino, hidrocarbilo, e hidrocarbilos sustituidos, grupos con de uno a diez carbonos.

En cualquier realización descrita en la presente memoria, preferiblemente R'^{1} y R'^{13} se seleccionan de grupos arilo o alquilo que contienen de 6 a 30 átomos de carbono, especialmente grupos fenilo. Se prefiere que R'^{1} y R'^{13} se elijan de grupos arilo o alquilo y que R'^{2}, R'^{3}, R'^{11} y R'^{12} se elijan independientemente de hidrógeno, alquilo y grupos arilo, tales como fenilo. Los grupos fenilo pueden estar sustituidos con alquilo. Los sustituyentes alquilo pueden ser alquilos de cadena lineal, pero incluyen alquilos ramificados.

Preferiblemente, cada uno de R'^{1} y R'^{13} es un grupo fenilo sustituido, estando sustituidos bien uno o bien ambos de R^{2} y R^{11} con un grupo que contiene entre uno y diez carbonos. Algunos ejemplos específicos incluirían R^{1} y R^{13} que se eligen de un grupo que incluye 2-metilfenilo, 2-isopropilfenilo, 2-etilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, mesitilo, 2,6-dietilfenilo y 2,6-diisopropilfenilo.

En una realización preferida, R'^{7} y R'^{8} pueden estar ligados para formar un anillo de cuatro a diez miembros. Un ejemplo tiene el grupo R'^{7}R'^{8} que es -CH=CHCH=CH-, con la formación de un anillo aromático de seis miembros.

En una realización preferida, R'^{10} y R'^{11} pueden estar ligados para formar un anillo de cuatro a diez miembros. Un ejemplo específico tiene el grupo R'^{10}R'^{11} que es -CH_2CH_2-, con la formación de un anillo de cinco miembros. Otro ejemplo tiene el R'^{10}R'^{11} que es -$CH_2CH_2CH_2$-, con la formación de un anillo de seis miembros.

En una realización preferida, E' es carbono.

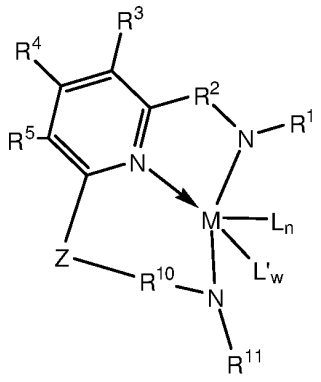
En una realización preferida, R'^{2} es un grupo hidrocarbilo aromático que contiene entre 6 y 12 átomos de carbono y R'^{13} es un hidrocarburo saturado que contiene entre 3 y 12 átomos de carbono. Un ejemplo especifico tiene R'^{2} = 2-isopropilfenilo y R'^{13} = ciclohexilo.

En cualquier realización descrita en la presente memoria, R'^{2}, R'^{3}, R'^{4}, R'^{5}, R'^{6}, R'^{7}, R'^{8}, R'^{9}, R'^{10}, R'^{11} y R'^{12} pueden ser hidrógeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono. Preferiblemente, 0, 1 o 2 de R'^{2}, R'^{3}, R'^{4}, R'^{5}, R'^{6}, R'^{7}, R'^{8}, R'^{9}, R'^{10}, R'^{11} y R'^{12} son sustituyentes alquilo.

En cualquier realización descrita en la presente memoria, preferiblemente X' se selecciona de alquilo, arilo, hidruro, alquilsilano, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, triflato, carboxilato, alquilsulfonato, alcoxi, amido, hidrido, fenoxi, hidroxi, sililo, alilo, alquenilo y alquinilo.

En cualquier realización descrita en la presente memoria, preferiblemente L* se selecciona de éteres, tioéteres, aminas, nitrilos, iminas, piridinas y fosfinas, preferiblemente éteres.

En un aspecto de la invención, el sistema catalítico comprende un complejo de piridildiamido-metal de transición representado por la Fórmula (I):



(I)

M es un metal del Grupo 4, preferiblemente un metal del grupo 4, más preferiblemente Ti, Zr o Hf;

Z es -$(R^{14})_pC$-$C(R^{15})_q$-, donde R^{14} y R^{15} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos e hidrocarbilos sustituidos (preferiblemente hidrógeno y alquilos), y en el que los grupos R^{14} y R^{15} adyacentes pueden estar ligados para formar un anillo de hidrocarbilo aromático o saturado, sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 5, 6, 7 u 8 átomos de carbono de anillo y donde las sustituciones en el anillo pueden estar ligadas para formar anillos adicionales,

p es 1 o 2, y

q es 1 o 2;

R^{1} y R^{11} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrocarbilos, hidrocarbilos sustituidos y grupos sililo (preferiblemente grupos alquilo, arilo, heteroarilo y sililo);

R^2 y R^{10} son cada uno, independientemente, -E(R^{12})(R^{13})-, siendo E carbono, silicio o germanio, y seleccionándose cada R^{12} y R^{13} independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido, alcoxi, sililo, amino, ariloxi, halógeno y fosfino (preferiblemente hidrógeno, alquilo, arilo, alcoxi, sililo, amino, ariloxi, heteroarilo, halógeno y fosfino), R^{12} y R^{13} pueden estar ligados entre sí o a R^{14} o R^{15} para formar un anillo de hidrocarbilo saturado, sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 4, 5, 6 o 7 átomos de carbono de anillo y donde las sustituciones en el anillo pueden estar ligadas para formar anillos adicionales, o R^{12} y R^{13} pueden estar ligados para formar un anillo heterocíclico saturado, o un anillo heterocíclico saturado sustituido donde las sustituciones en el anillo pueden estar ligadas para formar anillos adicionales;

R^3, R^4 y R^5 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos, hidrocarbilos sustituidos, alcoxi, ariloxi, halógeno, amino y sililo (preferiblemente hidrógeno, alquilo, alcoxi, ariloxi, halógeno, amino, sililo y arilo), y en el que los grupos R adyacentes (R^3 y R^4 y/o R^4 y R^5) pueden estar ligados para formar un anillo hidrocarbílico o heterocíclico sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 5, 6, 7 u 8 átomos de anillo y donde las sustituciones en el anillo pueden estar ligadas para formar anillos adicionales;

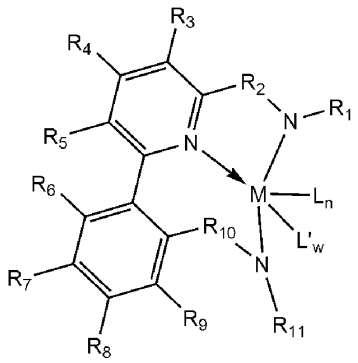
L es un grupo de salida aniónico, donde los grupos L pueden ser iguales o diferentes y cualesquiera dos grupos L pueden estar enlazados para formar un grupo de salida dianiónico;

n es 1 o 2;

L' es una base de Lewis neutra; y

w es 0, 1 o 2.

En otra realización preferida, Z se define como un arilo de modo que el complejo esté representado por la Fórmula (II):

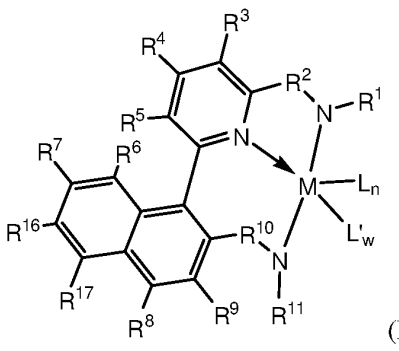


(II)

en el que:

R^6, R^7, R^8 y R^9 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos, hidrocarbilos sustituidos, alcoxi, halógeno, amino y sililo, y los pares de posiciones, y en el que grupos R adyacentes (R^6 y R^7 y/o R^7 y R^8 y/o R^8 y R^9 y/o R^9 y R^{10}) pueden estar ligados para formar un anillo hidrocarbílico o heterocíclico saturado, sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 5, 6, 7 u 8 átomos de carbono de anillo y donde las sustituciones en el anillo pueden estar ligadas para formar anillos adicionales; y M, L, L', w, n, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^{10} y R^{11} son como se definen anteriormente.

En una realización más preferida, los complejos piridildiamídicos útiles en esta invención están representados por la Fórmula (III):



(III)

en los que:

R^{16} y R^{17} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos, hidrocarbilos sustituidos, alcoxi, halógeno, amino y sililo, y en los que grupos R adyacentes (R^6 y R^7 y/o R^7 y R^{16} y/o R^{16} y R^{17} y/o R^8 y R^9) pueden estar ligados para formar un anillo hidrocarbílico o heterocíclico saturado, sustituido o no sustituido, donde el anillo tiene 5, 6, 7 u 8 átomos de carbono de anillo y donde las sustituciones en el anillo pueden estar ligadas para formar anillos adicionales; y M, L, L', w, n, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10} y R^{11} se definen como anteriormente.

En cualquier realización de la Fórmula I, II o III descrita en la presente memoria, M es preferiblemente Ti, Zr o Hf, preferiblemente HF o Zr.

En cualquier realización de la Fórmula I, II o III descrita en la presente memoria, los grupos R anteriores (R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16} y R^{17}) contienen preferiblemente hasta 30 átomos de carbono, preferiblemente no más de 30 átomos de carbono, especialmente de 2 a 20 átomos de carbono.

En cualquier realización de la Fórmula I, II o III descrita en la presente memoria, preferiblemente R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12} a R^{13} contienen hasta 30 átomos de carbono, especialmente de 2 a 20 átomos de carbono.

En una realización preferida de la invención, R^1 se selecciona de grupos fenilo que están variadamente sustituidos con entre cero y cinco sustituyentes que incluyen F, Cl, Br, I, CF_3, NO_2, alcoxi, dialquilamino, arilo y grupos alquilo que tienen de 1 a 10 carbonos, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, y sus isómeros.

En cualquier realización de la Fórmula I, II o III descrita en la presente memoria, preferiblemente R^1 y R^{11} se seleccionan independientemente de grupos fenilo que están variadamente sustituidos con entre cero y cinco sustituyentes que incluyen F, Cl, Br, I, CF_3, NO_2, alcoxi, dialquilamino, arilo, y grupos alquilo con entre uno y diez carbonos, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, y sus isómeros.

En cualquier realización de la Fórmula I, II o III descrita en la presente memoria, preferiblemente E es carbono, y R^1 y R^{11} se seleccionan independientemente de grupos fenilo que están variadamente sustituidos con entre cero y cinco sustituyentes que incluyen F, Cl, Br, I, CF_3, NO_2, alcoxi, dialquilamino, hidrocarbilo e hidrocarbilos sustituidos, grupos con de uno a diez carbonos.

En cualquier realización de la Fórmula I, II o III descrita en la presente memoria, preferiblemente R^1 y R^{11} se seleccionan de grupos arilo o alquilo que contienen de 6 a 30 átomos de carbono, especialmente grupos fenilo. Se prefiere que R^1 y R^{11} se elijan de grupos arilo o alquilo y que R^{12}, R^{13}, R^{14} y R^{15} se elijan independientemente de hidrógeno, alquilo y grupos arilo, tales como fenilo. Los grupos fenilo pueden estar sustituidos con alquilo. Los sustituyentes alquilo pueden ser alquilos de cadena lineal, pero incluyen alquilos ramificados.

Preferiblemente, cada R^1 y R^{11} es un grupo fenilo sustituido con cualquiera o ambos de los carbonos adyacentes al carbono ligado al nitrógeno del amido que está sustituido con un grupo que contiene entre uno y diez carbonos. Algunos ejemplos específicos incluirían R^1 y R^{11} que se eligen de un grupo que incluye 2-metilfenilo, 2-isopropilfenilo, 2-etilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, mesitilo, 2,6-dietilfenilo y 2,6-diisopropilfenilo.

En cualquier realización de la Fórmula I, II o III descrita en la presente memoria, R^2 se selecciona preferiblemente de restos en los que E es carbono, especialmente un resto $-C(R^{12})(R^{13})-$ donde R^{12} es hidrógeno y R^{13} es un grupo arilo o un grupo bencilo (preferiblemente un anillo de fenilo enlazado a través de un resto alquileno tal como metileno al átomo de C). El grupo fenilo puede estar sustituido entonces según se analiza anteriormente. Grupos R^2 útiles incluyen CH_2, CMe_2, $SiMe_2$, $SiEt_2$, $SiPr_2$, $SiBu_2$, $SiPh_2$, $Si(arilo)_2$, $Si(alquilo)_2$, CH(arilo), CH(Ph), CH(alquilo) y CH(2-isopropilfenilo).

En cualquier realización de la Fórmula I, II o III descrita en la presente memoria, R^{10} se selecciona preferiblemente de restos en los que E es carbono, especialmente un resto $-C(R^{12})(R^{13})-$ en el que R^{12} es hidrógeno y R^{13} es un grupo arilo o un grupo bencilo (preferiblemente un anillo de fenilo enlazado a través de un resto alquileno tal como metileno al átomo de C). El grupo fenilo puede estar sustituido entonces según se analiza anteriormente. Grupos R^{10} útiles incluyen CH_2, CMe_2, $SiMe_2$, $SiEt_2$, $SiPr_2$, $SiBu_2$, $SiPh_2$, $Si(arilo)_2$, $Si(alquilo)_2$, CH(arilo), CH(Ph), CH(alquilo) y CH(2-isopropilfenilo).

En cualquier realización de la Fórmula I, II o III descrita en la presente memoria, R^{10} y R^2 se seleccionan de CH_2, CMe_2, $SiMe_2$, $SiEt_2$, $SiPr_2$, $SiBu_2$, $SiPh_2$, $Si(arilo)_2$, $Si(alquilo)_2$, CH(arilo), CH(Ph), CH(alquilo) y CH(2-isopropilfenilo).

En cualquier realización de la Fórmula I, II o III descrita en la presente memoria, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 y R^9 pueden ser hidrógeno o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono. Preferiblemente 0, 1 o 2 de R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 y R^9 son sustituyentes alquilo.

En cualquier realización de la Fórmula I, II o III descrita en la presente memoria, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{12}, R^{13},

R^{14} y R^{15} son, independientemente, hidrógeno, un alquilo C_1 a C_{20}, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, o uno de sus isómeros), o un grupo arilo C_5 a C_{40} (preferiblemente un grupo arilo C_6 a C_{20}, preferiblemente fenilo o fenilo sustituido o uno de sus isómeros, preferiblemente fenilo, 2-isopropilfenilo o 2-terc-butilfenilo).

En cualquier realización de la Fórmula I, II o III descrita en la presente memoria, preferiblemente L se selecciona de haluro, alquilo, arilo, alcoxi, amido, hidrido, fenoxi, hidroxi, sililo, alilo, alquenilo y alquinilo.

En cualquier realización de la Fórmula I, II o III descrita en la presente memoria, preferiblemente L' se selecciona de éteres, tioéteres, aminas, nitrilos, iminas, piridinas y fosfinas, preferiblemente éteres.

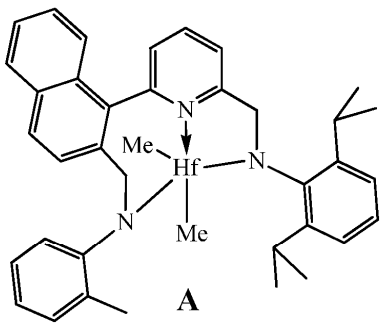
El complejo de piridildiamido-metal está coordinado en el centro metálico como un ligando tridentado a través de dos donantes de amido y un donante de piridilo. El centro metálico, M o M*, es un metal de transición del Grupo 4. Aunque en su uso como catalizador, según la teoría actual, el centro metálico está preferiblemente en su estado tetravalente, es posible crear compuestos en los que M tiene un estado de valencia reducido y recuperar su estado de valencia formal al preparar el sistema catalítico al poner en contacto con un activador (p. ej., el silicato estratificado tratado con organoaluminio). Preferiblemente, además del ligando piridildiamido, el metal M o M* también está coordinado a un número n de ligandos aniónicos, siendo n 1 o 2. Los donantes aniónicos son típicamente haluro o alquilo, pero es posible una amplia gama de otros grupos aniónicos, incluyendo algunos que están enlazados covalentemente entre sí para formar moléculas que se podrían considerar dianiónicas, tales como oxalato. Para ciertos complejos, es probable que hasta tres bases de Lewis neutras (L o L*), típicamente éteres, también puedan estar coordinadas al centro metálico. En una realización preferida, w es 0, 1 o 2.

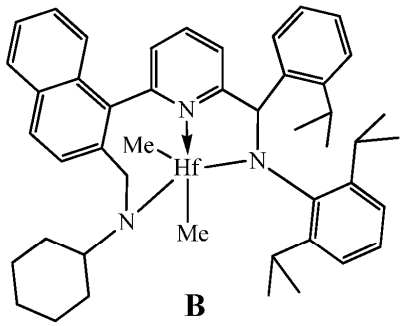
En una realización preferida, L o L* se pueden seleccionar de haluro, alquilo, arilo, alcoxi, amido, hidrido, fenoxi, hidroxi, sililo, alilo, alquenilo y alquinilo. La selección de los grupos de salida depende de la ruta sintética adoptada para llegar al complejo y se pueden cambiar mediante reacciones adicionales para adaptarse al último método de activación en la polimerización. Por ejemplo, un grupo L o L* preferido es alquilo cuando se usan aniones no coordinativos tales como tetraquis(pentafluorofenil)-borato de N,N-dimetilanilinio o tris(pentafluorofenil)borano. En otra realización, dos grupos L o dos L* pueden estar enlazados para formar un grupo de salida dianiónico, por ejemplo, oxalato.

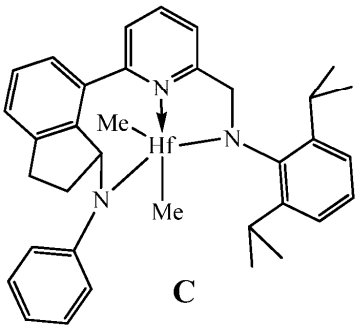
En una realización preferida, X se puede seleccionar de haluro, alquilo, arilo, alcoxi, amido, hidrido, fenoxi, hidroxi, sililo, alilo, alquenilo y alquinilo. La selección de los grupos de salida depende de la ruta sintética adoptada para llegar al complejo y se pueden cambiar mediante reacciones adicionales para adaptarse al último método de activación en la polimerización. Por ejemplo, un X preferido es alquilo cuando se usan aniones no coordinativos tales como tetraquis(pentafluorofenil)-borato de N,N-dimetilanilinio o tris(pentafluorofenil)borano. En otra realización, dos grupos X pueden estar enlazados para formar un grupo de salida dianiónico, por ejemplo, oxalato.

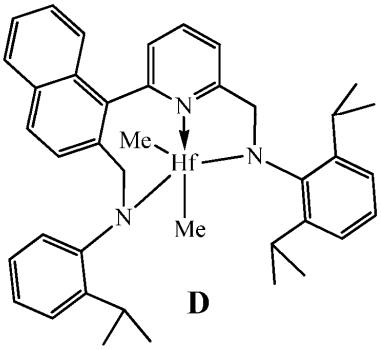
En otra realización, cada L* se selecciona independientemente del grupo que consiste en éteres, tioéteres, aminas, nitrilos, iminas, piridinas y fosfinas, preferiblemente éteres.

Compuestos preferidos útiles como catalizadores en la presente memoria incluyen los complejos piridildiamídicos A a D mostrados posteriormente:









En una realización, la invención se puede usar con cualquier catalizador de Ziegler-Natta, de cromo o cualquier otro catalizador organometálico capaz de polimerizar olefinas, especialmente en un procedimiento en solución. Los catalizadores de tipo Ziegler-Natta son composiciones catalíticas que incorporan componentes de metales de transición Ziegler-Natta. Típicamente, el componente de metal de transición es un compuesto de un metal de los Grupos 4, 5 o 6. El componente de metal de transición está representado generalmente por una cualquiera de las fórmulas: $TrX_{4-q}(OR^1)_q$, $TrX_{4-q}R_q^2$, VOX_3 y $VO(OR^1)_3$, en el que Tr es un metal de los Grupos 4, 5 o 6, preferiblemente un metal de los Grupos 5 o 6, y más preferiblemente titanio, vanadio o circonio, q es 0 o un número igual a o menor de 4, X es un halógeno y R^1 es un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo cicloalquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y R^2 es un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo aralquilo, un grupo aralquilo sustituido, y similares. El arilo, los aralquilos y los aralquilos sustituidos contienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono. En una realización preferida de la fórmula $TrX_{4-q}R_q^2$, el grupo hidrocarbilo, R^2, no contiene un átomo de H en la posición ß. Ejemplos ilustrativos, pero no limitativos, de grupos alquilo son metilo, neo-pentilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,2-dimetilhexilo; grupos arilo tales como fenilo, naftilo; grupos aralquilo tales como bencilo; grupos cicloalquilo tales como 1-norbornilo. Si se desea, se pueden emplear mezclas de estos compuestos de metal de transición.

Ejemplos ilustrativos de compuestos de titanio incluyen: $TiCl_4$, $TiBr_4$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(OC_4H_9)_3Cl$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OC_6H_{13})_2Cl_2$, $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ y $Ti(_OC_8H_{17})_2Br_2$. Ejemplos ilustrativos de compuestos de vanadio incluyen: VCl_4, $VOCl_3$, $VO(OC_2H_5)_3$, y $VO(OC_4H_9)_3$. Ejemplos ilustrativos de compuestos de circonio incluyen: $ZrCl_4$, $ZrCl_3(OC_2H_5)$, $ZrCl_2(OC_2H_5)_2$, $ZrCl(OC_2H_5)_3$, $Zr(OC_2H_5)_4$, $ZrCl_3(OC_4H_9)$, $ZrCl_2(OC_4H_9)_2$ y $ZrCl(OC_4H_9)_3$.

Esta invención también se puede usar con catalizadores de cromo que también son muy conocidos en la especialidad. Catalizadores de cromo se refiere a catalizadores de polimerización de olefinas que comprenden una especie de cromo, tal como cromato de sililo, óxido de cromo o cromoceno, sobre un soporte de óxido metálico tal como sílice o alúmina. Cocatalizadores adecuados para catalizadores de cromo son muy conocidos en la especialidad e incluyen, por ejemplo, compuestos de trialquilaluminio, alquilaluminoxano, dialcoxialquilaluminio y similares.

Activadores

Se pueden usar metalocenos, un compuesto piridildiamídico y otros catalizadores de un solo centro en combinación con alguna forma de activador para crear un sistema catalítico activo para efectuar la polimerización. Los términos "cocatalizador" y "activador" se usan en la presente memoria intercambiablemente y se define que son cualquier compuesto que pueda activar uno cualquiera de los compuestos catalíticos descritos anteriormente al convertir el compuesto catalítico neutro en un catión de compuesto catalítico catalíticamente activo.

Los compuestos catalíticos (p. ej., compuestos de metaloceno) se pueden activar al combinarlos con activadores de cualquier modo conocido de la bibliografía, incluyendo al disolver en un disolvente, ponerlos en contacto en un

reactor de polimerización y soportarlos para el uso en polimerización en lechada o fase gaseosa. Activadores no limitativos, por ejemplo, incluyen alumoxanos, activadores aniónicos no coordinativos, alquilos de aluminio, activadores ionizantes, que pueden ser neutros o iónicos, y cocatalizadores de tipo convencional. Activadores preferidos incluyen típicamente compuestos de alumoxano, compuestos de alumoxano modificados y compuestos precursores aniónicos ionizantes que sustraen un ligando metálico reactivo unido por σ que hace catiónico al complejo metálico y que proporciona un anión no coordinativo o débilmente coordinativo equilibrador de carga.

En una realización, se pueden utilizar activadores de alumoxano como un activador en el sistema catalítico. Los alumoxanos son generalmente compuestos oligoméricos que contienen subunidades -Al(R1)-O-, donde R1 es un grupo alquilo. Ejemplos de alumoxanos incluyen metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado (MMAO, por sus siglas en inglés), etilalumoxano e isobutilalumoxano. Los alquilalumoxanos y alquilalumoxanos modificados son adecuados como activadores de catalizador, particularmente cuando el ligando sustraído es un alquilo, un haluro, un alcóxido o una amida. También se pueden usar mezclas de diferentes alumoxanos y alumoxanos modificados. Puede ser preferible usar un metilalumoxano visualmente transparente. Un alumoxano turbio o gelificado se puede filtrar para producir una solución transparente o un alumoxano transparente se puede decantar de la solución turbia. Un alumoxano útil es un cocatalizador de alumoxano modificado con metilo (MMAO) tipo 3A (disponible comercialmente de Akzo Chemicals, Inc., bajo el nombre comercial Modified Methylalumoxane type 3A, cubierto por el número de patente US 5.041.584).

Cuando el activador es un alumoxano (modificado o no modificado), algunas realizaciones seleccionan la cantidad máxima de activador típicamente en un exceso molar de hasta 5000 veces Al/M sobre el compuesto catalítico (por centro catalítico del metal). La relación de activador a compuesto catalítico mínima es una relación molar 1:1. Intervalos preferidos alternativos incluyen de 1:1 a 500:1, alternativamente de 1:1 a 200:1, alternativamente de 1:1 a 100:1 o alternativamente de 1:1 a 50:1.

En una realización alternativa, se usa poco o nada de alumoxano en los procedimientos de polimerización descritos en la presente memoria. Preferiblemente, el alumoxano está presente en cero % en moles, alternativamente el alumoxano está presente en una relación molar de aluminio a metal de transición del compuesto catalítico menor de 500:1, preferiblemente menor de 300:1, preferiblemente menor de 100:1, preferiblemente menor de 1:1.

Activadores aniónicos no coordinativos

Se define que un anión no coordinativo (NCA, por sus siglas en inglés) significa un anión bien que no se coordina con el catión metálico del catalizador o bien que se coordina con el catión metálico, pero solo débilmente. NCA se describen en la Solicitud de Patente de EE. UU. Nº 2015/0025209, párrafos [0169]-[0200].

Aditivos

También se pueden usar otros aditivos en la polimerización, según se desee, tales como uno o más eliminadores, promotores, modificadores, agentes de transferencia de cadena, coactivadores, agentes reductores, agentes oxidantes, hidrógeno, alquilos de aluminio o silanos.

Compuestos de alquilo de aluminio que se pueden utilizar como eliminadores o coactivadores incluyen, por ejemplo, uno o más de los representados por la fórmula AlR_3 (donde cada R es, independientemente, un radical alifático C_1-C_8, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, octilo o uno de sus isómeros), especialmente trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, o sus mezclas.

En una realización preferida, se usa poco o nada de eliminador en el procedimiento para producir el polímero, tal como polímero de etileno. Preferiblemente, el eliminador (tal como trialquilaluminio, AlR_3 según se define anteriormente) está presente en cero % en moles, alternativamente el eliminador está presente en una relación molar de metal del eliminador a metal de transición de menos de 100:1, preferiblemente menos de 50:1, preferiblemente menos de 15:1, preferiblemente menos de 10:1.

Agentes de transferencia de cadena útiles que también se pueden usar en la presente memoria son típicamente un compuesto representado por la fórmula AlR_3, ZnR_2 (donde cada R es, independientemente, un radical alifático C_1-C_8, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, octilo, o uno de sus isómeros) o una de sus combinaciones, tal como dietilcinc, trimetilaluminio, triisobutilaluminio, trioctilaluminio, o una de sus combinaciones.

III. Sistema de polimerización

La siguiente descripción se realiza con referencia a la Figura 5, que proporciona una realización de un sistema 100 de polimerización global que utiliza los procedimientos descritos en la presente memoria. Según se muestra en la Figura 5, una corriente 101 de monómero y una corriente 102 de compuesto catalítico, ambas según se describen en la presente, se pueden introducir en el sistema 100 de polimerización y mezclar para formar una solución. Opcionalmente, puede estar presente un disolvente según se describe anteriormente. La solución de monómero y compuesto catalítico se puede trasladar a través de un refrigerador o calentador 103 para llegar a una temperatura adecuada. A continuación, la solución refrigerada o calentada de monómero y compuesto catalítico se puede bombear a través de una bomba 104 a un primer termointercambiador 105 en espiral en una zona de reacción

según se describe en la presente memoria. Antes de la introducción en el primer termointercambiador en espiral, el compuesto catalítico se puede poner en contacto (no mostrado) con un activador según se describe en la presente memoria para formar un sistema catalítico según se describe en la presente memoria. Preferiblemente, el compuesto catalítico se pone en contacto con el activador inmediatamente antes de entrar en el primer termointercambiador en espiral.

Cuando el sistema catalítico entra en contacto con el monómero, en una solución, en el primer termointercambiador 105 en espiral, se obtiene polímero. El monómero, el sistema catalítico y el polímero pueden fluir a través del primer termointercambiador 105 en espiral en una dirección de flujo transversal con relación a las espirales del primer termointercambiador 105 en espiral. Una porción del monómero, el sistema catalítico y el polímero que sale del primer termointercambiador 105 en espiral se puede reciclar de nuevo al primer termointercambiador 105 en espiral, y otra porción del monómero, el sistema catalítico y el polímero que sale del primer termointercambiador en espiral se puede bombear a través de otra bomba 106 a un segundo termointercambiador 107 en espiral en una reacción. Una porción del monómero, el sistema catalítico y el polímero que sale del segundo termointercambiador 107 en espiral se puede reciclar de nuevo al segundo termointercambiador 107 en espiral, y otra porción del monómero, el sistema catalítico y el polímero que sale del segundo termointercambiador 107 en espiral se puede transferir a un recipiente 108 de vaporización a alta presión. Adicionalmente o alternativamente, el activador se puede introducir en las corrientes de reciclado (no mostradas).

En el recipiente 108 de vaporización a alta presión, el monómero y/o el disolvente se separan del polímero. Una solución concentrada de polímero (más de 30% en peso, preferiblemente más de 50% en peso, preferiblemente más de aproximadamente 80% en peso de polímero, basándose en el peso de la solución) puede salir del fondo del recipiente 108 de vaporización a alta presión y transferirse a un calentador 109 para formar una solución concentrada de polímero calentada. Una porción de la solución concentrada de polímero calentada se puede reciclar al recipiente 108 de vaporización a alta presión. Una porción restante de la solución concentrada de polímero calentada se puede calentar adicionalmente en un calentador 110 para mantener la solución concentrada de polímero calentada en una fase fundida, y a continuación transferir a un recipiente 111 de vaporización a vacío para retirar cualquier monómero y/o disolvente restante de la solución concentrada de polímero calentada. Una solución de polímero más concentrada (hasta aproximadamente 100% de polímero) puede salir del fondo del recipiente 111 de vaporización a vacío, donde se puede mezclar con aditivos 112 adecuados adicionales según se describen en la presente memoria, refrigerar en un refrigerador 113 y a continuación granular y envasar.

A continuación, el monómero y el disolvente que salen de la parte superior del recipiente 108 de vaporización a alta presión se pueden enfriar en un refrigerador 114 y transferir a un condensador 115. El monómero y/o el disolvente condensados pueden salir del fondo del condensador 115 y transferirse a un tambor 120 de alimentación mixta, de modo que se puede alimentar de nuevo al sistema. Gases no condensables (p. ej., hidrógeno gaseoso, etileno gaseoso) pueden salir de la parte superior del condensador 115 y transferirse a un compresor 118 y otro refrigerador 119 para convertir los gases en líquidos, que a continuación se pueden transferir al tambor 120 de alimentación mixta para el uso de nuevo en el sistema. De forma similar, el monómero y/o el disolvente que salen de la parte superior del recipiente 111 de vaporización a vacío se pueden hacer pasar a través de un compresor 116, otro refrigerador 117, el compresor 118 y el refrigerador 119 para formar un líquido, que a continuación se puede transferir al depósito 120 de alimentación mixta para el uso de nuevo en el sistema.

En una realización de la presente invención, los sistemas poliméricos descritos en la presente memoria que comprenden un termointercambiador en espiral se pueden simular en un ordenador usando un programa de simulación de procedimientos para generar datos de simulación de procedimientos en una forma legible por el ser humano (es decir, una copia impresa de ordenador o datos presentados en una pantalla, un monitor u otro dispositivo de visionado). A continuación, los datos de la simulación se pueden usar para manipular el funcionamiento del sistema de producción de polímero y/o diseñar la disposición física de una instalación de producción de polímero. En una realización, los resultados de la simulación se pueden usar para diseñar una nueva instalación de producción de polímero que comprende un termointercambiador en espiral y/o modernizar o ampliar una instalación existente para integrar un termointercambiador o termointercambiadores en espiral. En otra realización, los resultados de la simulación se pueden usar para optimizar la producción de polímero según uno o más parámetros de funcionamiento, tal como variando el número y la colocación de termointercambiadores en espiral, y/o variando la temperatura, el disolvente o las viscosidades de la solución de la masa de reacción. Ejemplos de un programa adecuado para producir los resultados de simulación incluyen el programa de simulación comercial Aspen Plus v8.8 (34.0.0.110) con Aspen Polymers Module integrado de Aspen Technology, Inc., y PRO/II.RTM. de Simulation Sciences Inc.

IV. Realizaciones adicionales

Realización 1. Un procedimiento de polimerización (p. ej., fase en solución, fase en lechada) para formar polímero que comprende: poner en contacto un monómero (p. ej., olefinas C_2 a C_{40}) y un sistema catalítico (p. ej., compuesto catalítico, tal como un compuesto de metaloceno y/o un compuesto piridildiamídico y un activador) en una zona de reacción que comprende al menos un termointercambiador en espiral y recuperar polímero, en el que el monómero, el sistema catalítico y el polímero fluyen a través del al menos un termointercambiador en espiral en una dirección de flujo transversal con relación a las espirales del al menos un termointercambiador en espiral, opcionalmente, en el

que el procedimiento es un procedimiento continuo, opcionalmente en el que está presente un disolvente, y, opcionalmente, en el que una caída de presión a través del al menos un termointercambiador en espiral es menor de o igual a aproximadamente 69 kPa (10 psi).

Realización 2. El procedimiento de la realización 1, en el que el al menos un termointercambiador en espiral retira calor a una velocidad de aproximadamente 7450 W/metro cúbico· °C (400 Btu/hora·pie cúbico·°F) y/o una caída de presión a través del al menos un termointercambiador en espiral es menor de o igual a aproximadamente 69 kPa (10 psi).

Realización 3. El procedimiento de la realización 1 o 2, en el que el flujo del monómero, el sistema catalítico y el polímero es sustancialmente laminar y/o el número de Reynolds del flujo del monómero, el sistema catalítico y el polímero es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2.200.

Realización 4. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones previas, que comprende además reciclar al menos una porción del monómero, el sistema catalítico y el polímero que sale del al menos un termointercambiador en espiral de nuevo a través de un termointercambiador en espiral, que puede ser el mismo termointercambiador en espiral o uno diferente y/o en el que el polímero se produce con una relación de reciclado de al menos aproximadamente 5 o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20.

Realización 5. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones previas, en el que el monómero, el sistema catalítico y el polímero se mantienen sustancialmente como una sola solución en fase líquida.

Realización 6. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones previas, en el que el polímero se produce a una velocidad de al menos aproximadamente 600, aproximadamente 1200 o aproximadamente 2400 gramos por hora por litro de volumen de reactor (equivalente a aproximadamente 5, aproximadamente 10 o aproximadamente 20 libras por hora por galón de volumen de reactor).

Realización 7. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones previas, en el que el al menos un termointercambiador en espiral comprende al menos ocho termointercambiadores en espiral conectados en serie.

Realización 8. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones previas, en el que el monómero comprende olefina C_2 a C_{40} (p. ej., etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, undeceno y dodeceno).

Realización 9. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones previas, en el que el polímero es un polímero de etileno o un polímero de propileno y/o el polímero comprende además un comonómero C_2 a C_{20} (p. ej., etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno, y una de sus mezclas).

Realización 10. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones previas, en el que el activador y el compuesto catalítico se ponen en contacto para formar el sistema catalítico antes de entrar (p. ej., inmediatamente antes de entrar) en el al menos un termointercambiador en espiral y/o en el que el activador se introduce en una corriente de reciclado que comprende el monómero, el sistema catalítico y el polímero.

Realización 11. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones previas, en el que el activador comprende alumoxano, metilalumoxano y/o un activador aniónico no coordinativo.

Realización 12. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones previas, en el que el activador comprende metilalumoxano, etilalumoxano, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(perfluoronaftil)borato de N,N-dimetilanilinio y/o tetraquis(perfluoronaftil)borato de trifenilcarbenio.

Realización 13. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones previas, en el que el compuesto de metaloceno está representado por la fórmula: $T_yCp_mMG_nX_q$ en la que cada Cp es, independientemente, un grupo ciclopentadienilo (p. ej., ciclopentadieno, indeno, fluoreno) que puede estar sustituido o no sustituido, M es un metal de transición del grupo 4 (p. ej., titanio, circonio, hafnio), G es un grupo heteroatómico representado por la fórmula JR^*_z, donde J es N, P, O o S, y R* es un grupo hidrocarbilo lineal, ramificado o cíclico que tiene de uno a veinte átomos de carbono y z es 1 o 2, T es un grupo de puente e y es 0 o 1, X es un grupo de salida (p. ej., independientemente, un haluro, un hidruro, un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo arilalquilo), y m=1 o 2, n=0, 1, 2 o 3, q=0, 1, 2 o 3, y la suma de m+n+q es igual al estado de oxidación del metal de transición.

Realización 14. El procedimiento de la realización 13, en el que y es 1, m es uno, n es uno, J es N y R* es metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, ciclooctilo, ciclododecilo, decilo, undecilo, dodecilo, adamantilo, o uno de sus isómeros.

Realización 15. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones previas, en el que el compuesto de metaloceno comprende uno o más de:

dimetilsilil-(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio-dimetilo;

dicloruro de dimetilsilil (tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio;

dimetilsilil-(tetrametilciclopentadienil)(t-butilamido)titanio-dimetilo;

dicloruro de dimetilsilil-(tetrametilciclopentadienil)(t-butilamido)titanio;

μ-$(CH_3)_2Si$(ciclopentadienil)(1-adamantilamido)$M(R)_2$;

μ-$(CH_3)_2Si$(3-terc-butilciclopentadienil)(1-adamantilamido)$M(R)_2$;

μ-$(CH_3)_2$(tetrametilciclopentadienil)(1-adamantilamido)$M(R)_2$;

μ-$(CH_3)_2Si$(tetrametilciclopentadienil)(1-adamantilamido)$M(R)_2$;

μ-$(CH_3)_2C$(tetrametilciclopentadienil)(1-adamantilamido)$M(R)_2$;

μ-$(CH_3)_2Si$(tetrametilciclopentadienil)(1-terc-butilamido)$M(R)_2$;

μ-$(CH_3)_2Si$(fluorenil)(1-terc-butilamido)$M(R)_2$;

μ-$(CH_3)_2Si$(tetrametilciclopentadienil)(1-ciclododecilamido)$M(R)_2$; y

μ-$(C_6H_5)_2C$(tetrametilciclopentadienil)(1-ciclododecilamido)$M(R)_2$;

en el que M se selecciona de un grupo que consiste en Ti, Zr y Hf y R se selecciona de halógeno o alquilo C1 a C5: y/o

uno o más de: bis(tetrahidroindenil)$HfMe_2$; bis(1-butil,3-metilciclopentadienil)$ZrCl_2$; bis-(n-butilciclopentadienil)$ZrCl_2$; $(dimetilsilil)_2$Obis(indenil)$ZrCl_2$; dimetilsilil-(3-(3-metilbutil)ciclopentadienil)(2,3,4,5-tetrametilciclopentadienil)$ZrCl_2$; dimetilsililbis(tetrahidroindenil)$ZrCl_2$; dimetilsilil-(3-fenil-indenil)(tetrametilciclopentadienil)$ZrCl_2$; dimetilsilil-(3-neopentilciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil)$HfCl_2$; tetrametildisililen-bis(4-(3,5-di-terc-butilfenil)-indenil)$ZrCl_2$; ciclopentadienil(1,3-difenilciclopentadienil)$ZrCl_2$; dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio; dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)circonio; dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)circonio-dimetilo; bis(pentametilciclopentadienil)hafnio; bis(pentametilciclopentadienil)circonio-dimetilo; dicloruro de bis(1-metil-3-n-butilciclopentadienil)circonio; bis(1-metil-3-n-butilciclopentadienil)circonio-dimetilo; dicloruro de bis(1-metil-3-n-butilciclopentadienil)hafnio; bis(1-metil-3-n-butilciclopentadienil)circonio-dimetilo; dicloruro de bis(indenil)circonio; bis(indenil)circonio-dimetilo; dicloruro de bis(tetrahidro-1-indenil)circonio; bis(tetrahidro-1-indenil)circonio-dimetilo; dicloruro de dimetilsililbis(tetrahidroindenil)circonio; dimetilsililbis(tetrahidroindenil)circonio-dimetilo; dicloruro de dimetilsililbis(indenil)circonio; dimetilsilil-(bisindenil)circonio-dimetilo; dicloruro de dimetilsililbis(ciclopentadienil)circonio; dimetilsililbis(ciclopentadienil)circonio-dimetilo; dicloruro de dimetilsililbis(2-metil-4-fenil indenil)circonio; dimetilsililbis(2-metil-4-fenil indenil)circonio-dimetilo; dicloruro de bis(indenil)circonio; bis(indenil)circonio-dimetilo; dicloruro de bis(indenil)hafnio; bis(indenil)hafnio-dimetilo; 1,1'-bis(4-trietilsililfenil)metilen-(ciclopentadienil)(3,8-di-terc-butil-1-fluorenil)hafnio-dimetilo; y dicloruro de dicloruro de 1,1'-bis(4-trietilsililfenil)metilen-(ciclopentadienil)(3,8-di-terc-butil-1-fluorenil)hafnio.

Realización 16. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones previas, en el que están presentes dos compuestos de metaloceno y los compuestos de metaloceno primer y segundo comprenden uno o más de:

$SiMe_2(Me_4Cp)(cC_{12}N)TiMe_2$ y bis(1-Bu,3-Me-Cp) $ZrCl_2$;

$SiMe_2(Me_4Cp)(cC_{12}N)TiMe_2$ y $(SiMe_2)$bis(indenil)$ZrCl_2$;

$SiMe_2(Me_4Cp)(cC_{12}N)TiMe_2$ y $(SiMe_2)_2$Obis(indenil)$ZrCl_2$;

$SiMe_2(Me_4Cp)(cC_{12}N)TiMe_2$ y $(SiMe_2)_2$Obis(indenil)$ZrMe_2$;

$SiMe_2(Me_4Cp)(cC_{12}N)TiMe_2$ y $SiMe_2$(3-neopentilCp)$((Me_4Cp)HfCl_2$;

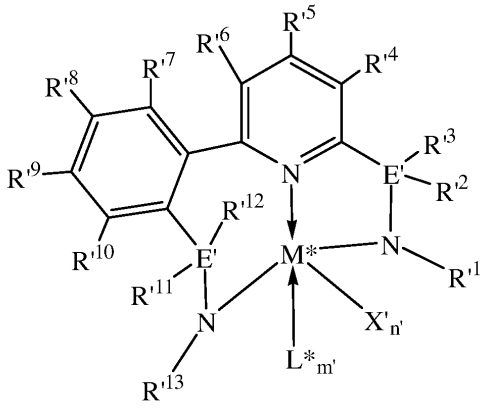
$SiMe_2(Me_4Cp)(cC_{12}N)TiMe_2$ y $SiMe_2$(3-neopentilciclopentadienil)$(Me_4Cp)HfMe_2$;

$SiMe_2(Me_4Cp)$(1-adamantilamido)$TiMe_2$ y bis(1-Bu,3-MeCp)$ZrCl_2$; y

$SiMe_2(Me_4Cp)$(1-t-butilamido)$TiMe_2$ y bis(1-Bu,3-MeCp)$ZrCl_2$.

Realización 17. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones previas, en el que un medio de termointercambio que comprende aceite fluye a través de las espirales del al menos un termointercambiador en espiral y/o en el que el medio de termointercambio fluye a través de las espirales del al menos un termointercambiador en espiral a una temperatura inferior a una temperatura del monómero, el sistema catalítico y el polímero y/o por encima de un punto de precipitación del polímero.

Realización 18. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones previas, en el que el compuesto piridildiamídico está representado por la Fórmula (A):



(A)

en el que:

M* es un metal del Grupo 4;

cada grupo E' se selecciona independientemente de carbono, silicio o germanio;

cada X' es un grupo de salida aniónico;

L* es una base de Lewis neutra;

R'^{1} y R'^{13} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrocarbilos, hidrocarbilos sustituidos y grupos sililo;

R'^{2}, R'^{3}, R'^{4}, R'^{5}, R'^{6}, R'^{7}, R'^{8}, R'^{9}, R'^{10}, R'^{11} y R'^{12} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilos, alcoxi, sililo, amino, ariloxi, hidrocarbilos sustituidos, halógeno y fosfino;

n' es 1 o 2;

m' es 0, 1 o 2;

dos grupos X' pueden estar ligados entre sí para formar un grupo dianiónico;

dos grupos L* pueden estar ligados entre sí para formar una base de Lewis bidentada;

un grupo X' puede estar ligado a un grupo L* para formar un grupo bidentado monoaniónico;

R'^{7} y R'^{8} pueden estar ligados para formar un anillo; y

R'^{10} y R'^{11} pueden estar ligados para formar un anillo.

Parte experimental

El procedimiento de polimerización para producir poliolefina se simuló usando el programa de simulación comercial Aspen Plus v8.8 (34.0.0.110) con Aspen Polymers Module integrado.

El procedimiento de polimerización se simuló en primer lugar usando un reactor de depósito agitado continuo (CSTR por sus siglas en inglés), cuyos resultados sirven como el punto de referencia para las siguientes simulaciones. El procedimiento de polimerización se cataliza mediante química de coordinación. En el diagrama de flujo de la simulación de CSTR, el CSTR se conecta con una corriente de alimentación que contiene los monómeros, disolvente y sistema catalítico y una corriente de productos que contiene los monómeros residuales, disolvente residual, sistema catalítico residual y poliolefina. La alimentación en todos los casos es 15% de etileno, 4% de comonómero (hexeno), 81% de disolvente (hexano) y 10 ppm de catalizador ($(Me_2Si(indenil)ZrMe_2)$ más activador (tetraquis(heptafluoronaftilborato de N,N-dimetilanilinio), basado en el peso. (Caudales en la Tabla 1 posterior). Las velocidades cinéticas de la polimerización de poliolefina obtenidas a partir de datos de regresión experimentales se introducen en el programa. El tiempo de permanencia usado era aproximadamente 8 minutos. La temperatura de reacción usada era 120 °C y la presión de reacción usada era 2413 kPa (350 psi). Después de que se acabe la prueba de simulación, se calculan los siguientes parámetros: tiempo de permanencia en el reactor, capacidad térmica del reactor, rendimiento de poliolefina, peso molecular promedio en peso/número de la poliolefina, índice de polidispersidad de la poliolefina, conversión global de monómero, conversión individual de monómero y composición de la poliolefina.

Tabla 1: Flujo de alimentación

Nombre	kg/h
Catalizador	1,00E-06
Activador	2,92E-06
etileno	0,605328
hexano	3,312
hexeno	0,156

A continuación, el procedimiento de polimerización se simula usando un modelo de reactor de flujo tipo pistón (PFR, por sus siglas en inglés) con un circuito de reciclado. El PFR representa el termointercambiador en espiral. En el diagrama de flujo de la simulación de PFR, una corriente de alimentación está conectada con un mezclador que está conectado directamente al PFR. El extremo de salida del termointercambiador en espiral está conectado con un separador que separa la corriente de salida en dos corrientes. Una corriente denominada corriente de reflujo fluye de nuevo al mezclador y la otra corriente denominada corriente de productos fluye fuera del circuito que contiene la poliolefina generada y residuos de monómeros, disolvente y sistema catalítico. El diámetro y la longitud del PFR se eligen para hacer el volumen del PFR igual al del CSTR. Todas las otras condiciones de simulación de PFR incluyendo condición de alimentación, temperatura de reacción, presión de reacción, química de reacción y cinética de reacción son exactamente iguales que las de la simulación de CSTR. Durante la simulación, la relación de reciclado que se define como el caudal de la corriente de reflujo sobre el caudal de la corriente de productos varía de cero a cincuenta. Después de cada prueba con una cierta relación de reciclado, se calculan los mismos tipos de parámetros que los de la simulación de CSTR.

Los resultados de las simulaciones de termointercambiador en espiral y CSTR se comparan cuantitativamente. Se puede concluir que, con el incremento de la relación de reciclado, el peso molecular promedio en peso/número, el índice de polidispersidad y la composición de la poliolefina producida en el procedimiento con el termointercambiador en espiral en el reciclado se aproximan rápidamente a los del procedimiento de CSTR. Cuando la relación de reciclado se incrementa hasta un cierto intervalo, las diferencias de estas propiedades entre los procedimientos de termointercambiador en espiral y CSTR son insignificantes. El tiempo de permanencia en el reactor también sigue exactamente la misma tendencia. También se ha encontrado que la capacidad térmica del reactor, el rendimiento de poliolefina y las conversiones global e individual de monómero en el procedimiento de reactor PFR son considerablemente superiores que en el procedimiento de CSTR independientemente del valor de la relación de reciclado. Cuando la relación de reciclado se incrementa hasta un cierto intervalo, las fluctuaciones de los valores de estos parámetros en el procedimiento propuesto son insignificantes.

CSTR		PFR							
		Relación de Reflujo	0	2	4	6	8	10	11
Configuración	1000 ml Vol, 120 °C y 2413,3 kPa (350 psi)	Configuración	1000 ml Vol, D=4 cm, L=80 cm, 120°C y 2413,3 kPa (350 psi)						
Tiempo de permanencia/s	475,419203	Tiempo de permanencia/s	473,9391	324,5379	390,8101	414,7562	428,6557	438,7214	443,5997
Capacidad Térmica W (btu/h)	-369,012063 -108,157436	Capacidad Térmica W (btu/h)	-837,649 -245,515	-781,896 -229,174	-748,463 -219,374	-628,628 -184,251	-533,333 -156,320	-530,994 -155,634	-590,646 -173,118
Caudal de LLDPE kg/h	0,3739179	Caudal de LLDPE kg/h	0,539786	0,518565	0,514737	0,478798	0,4492	0,41211	0,452853
Caudal de PROD C2 kg/h	0,2310395	Caudal de PROD C2 kg/h	0,082702	0,103194	0,114933	0,146961	0,176346	0,207691	0,170926
Caudal de PROD C6 kg/h	0,1428784	Caudal de PROD C6 kg/h	0,138847	0,132744	0,131508	0,135346	0,138551	0,141718	0,137465
MWW	172112	MWW	176618,7	165584,8	163398,7	166681	167065	167338,5	167407,9
Conversión Global/%	50,8865165	Conversión Global/%	70,89996	67,57314	67,62815	61,28974	59,05345	58,02858	59,27259
Conversión de C2/%	61,8326687	Conversión de C2/%	86,33783	82,84442	81,03969	73,96898	70,87281	70,17465	71,51038
Conversión de C6/%	8,41207787	Conversión de C6/%	10,99629	14,88164	15,61938	11,85645	11,19915	11,03513	11,85005
C2 en POL/%	96,6127024	C2 en POL/%	96,82201	97,47834	95,27725	95,95792	95,42306	96,15177	95,92551

Como es evidente a partir de la descripción general precedente y las realizaciones específicas, aunque se han ilustrado y descrito formas de la invención, se pueden realizar diversas modificaciones. Según esto, no se pretende que la invención se limite por esto. Asimismo, el término "que comprende" se considera sinónimo al término "que incluye". Asimismo, si una composición, un elemento o un grupo de elementos está precedido por la expresión de transición "que comprende", se entiende que también se contempla la misma composición o grupo de elementos con las expresiones de transición "que consiste esencialmente en", "que consiste en", "seleccionado del grupo que consisten en", o "está" que preceden a la mención de la composición, el elemento o los elementos, y viceversa.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de polimerización para formar polímero que comprende:

poner en contacto un monómero y un sistema catalítico en una zona de reacción que comprende al menos un termointercambiador en espiral y recuperar polímero,

en el que el monómero, el sistema catalítico y el polímero fluyen a través del al menos un termointercambiador en espiral en una dirección de flujo transversal con relación a las espirales del al menos un termointercambiador en espiral.

2. El procedimiento de polimerización según la reivindicación 1, en el que el procedimiento es un procedimiento en fase de solución.

3. El procedimiento de polimerización según la reivindicación 1, en el que el procedimiento es un procedimiento en fase de lechada.

4. El procedimiento de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el al menos un termointercambiador en espiral retira calor a una velocidad de 7450 W/·metros cúbicos·°C.

5. El procedimiento de polimerización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que una caída de presión a través del al menos un termointercambiador en espiral es menor de o igual a 69 kPa (10 psi).

6. El procedimiento de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el número de Reynolds del flujo del disolvente, el monómero/comonómero, el sistema catalítico y el polímero es 0,1 a 2.200.

7. El procedimiento de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además reciclar al menos una porción del monómero, el sistema catalítico y el polímero que salen del al menos un termointercambiador en espiral de nuevo a través de un termointercambiador en espiral, que puede ser el mismo termointercambiador en espiral o uno diferente.

8. El procedimiento de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el polímero se produce con una relación de reciclado de al menos 5.

9. El procedimiento de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el polímero se produce con una relación de reciclado de 0,5 a 20.

10. El procedimiento de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el monómero, el sistema catalítico y el polímero se mantienen sustancialmente como una sola solución en fase líquida.

11. El procedimiento de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el polímero se produce a una velocidad de al menos 600 gramos por litro de volumen del reactor.

12. El procedimiento de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el al menos un termointercambiador en espiral comprende al menos ocho termointercambiadores en espiral conectados en serie.

13. El procedimiento de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el monómero comprende olefina C_2 a C_{40}.

14. El procedimiento de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el polímero es un polímero de etileno o un polímero de propileno.

15. El procedimiento de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el polímero comprende además comonómero C_2 a C_{20}.

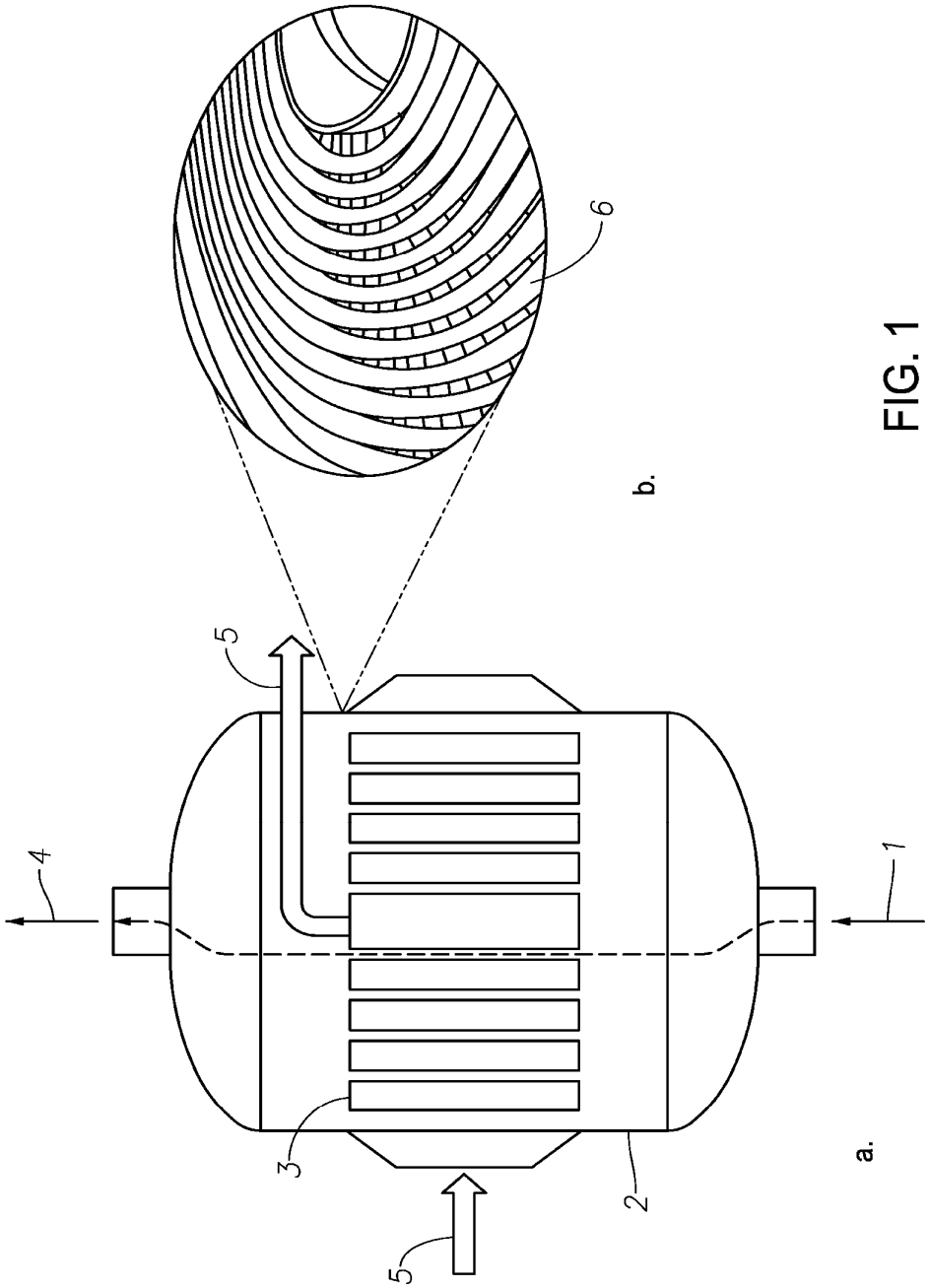


FIG. 1

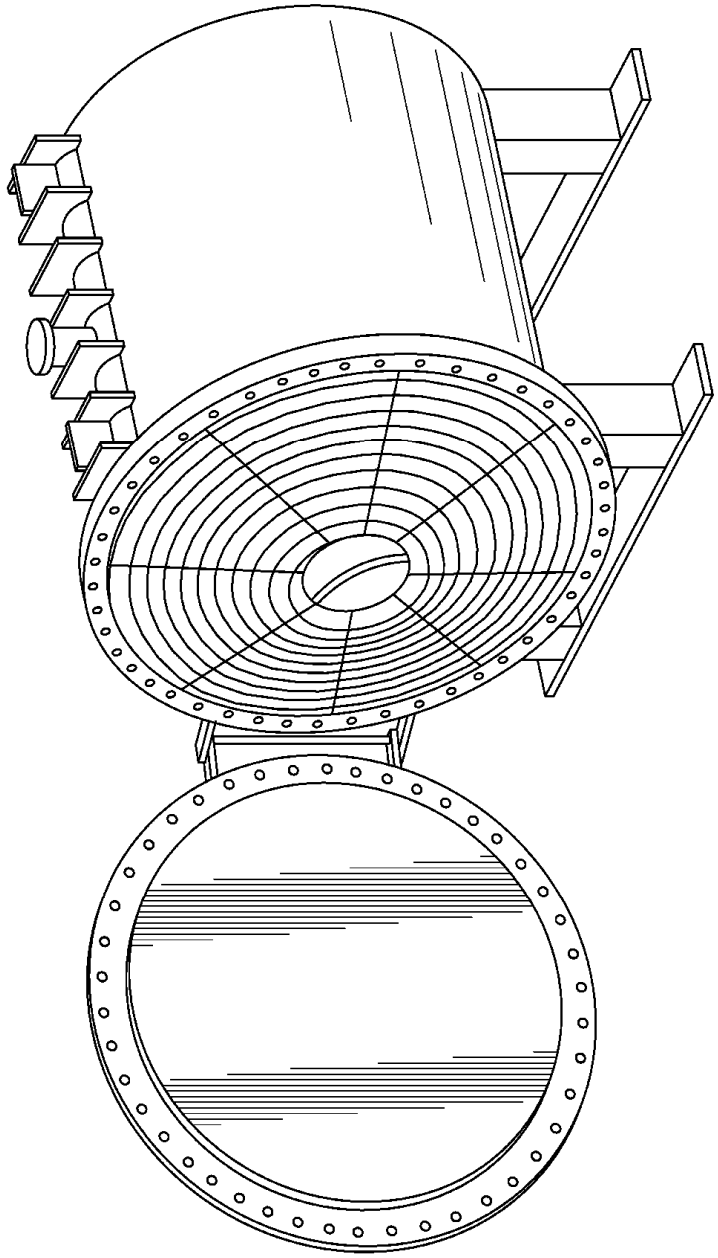


FIG. 2

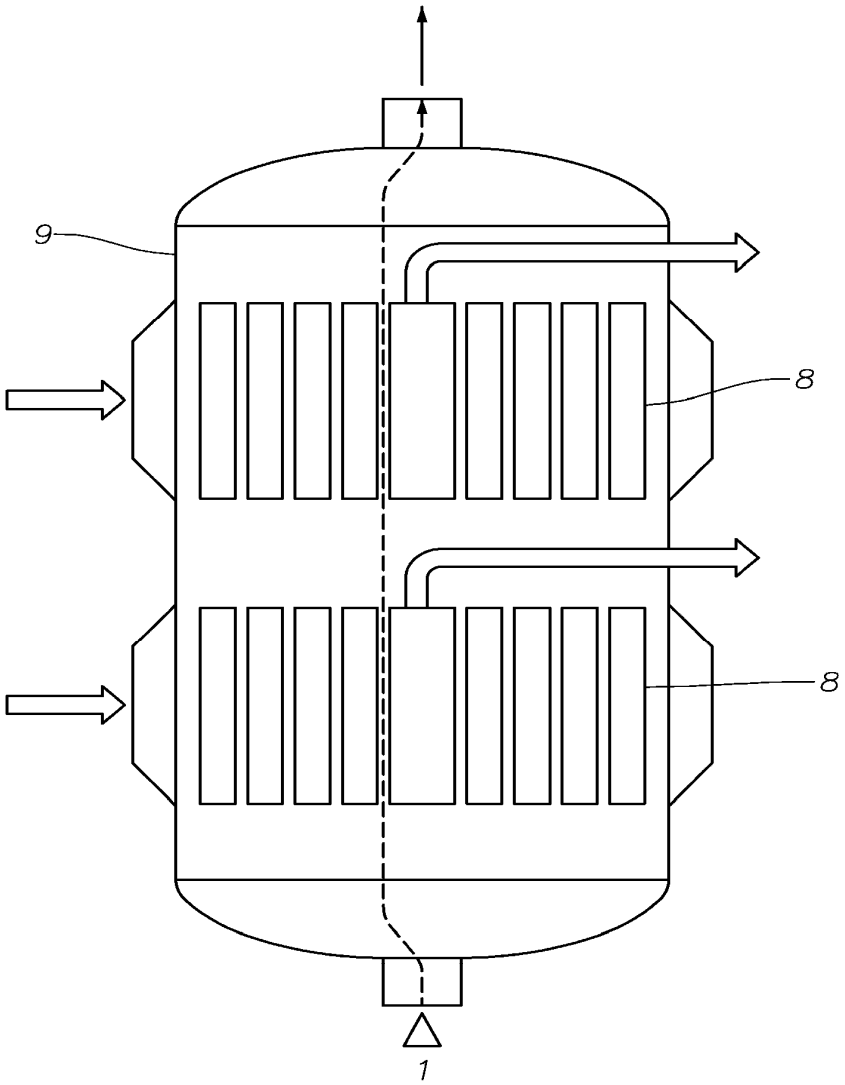


FIG. 3

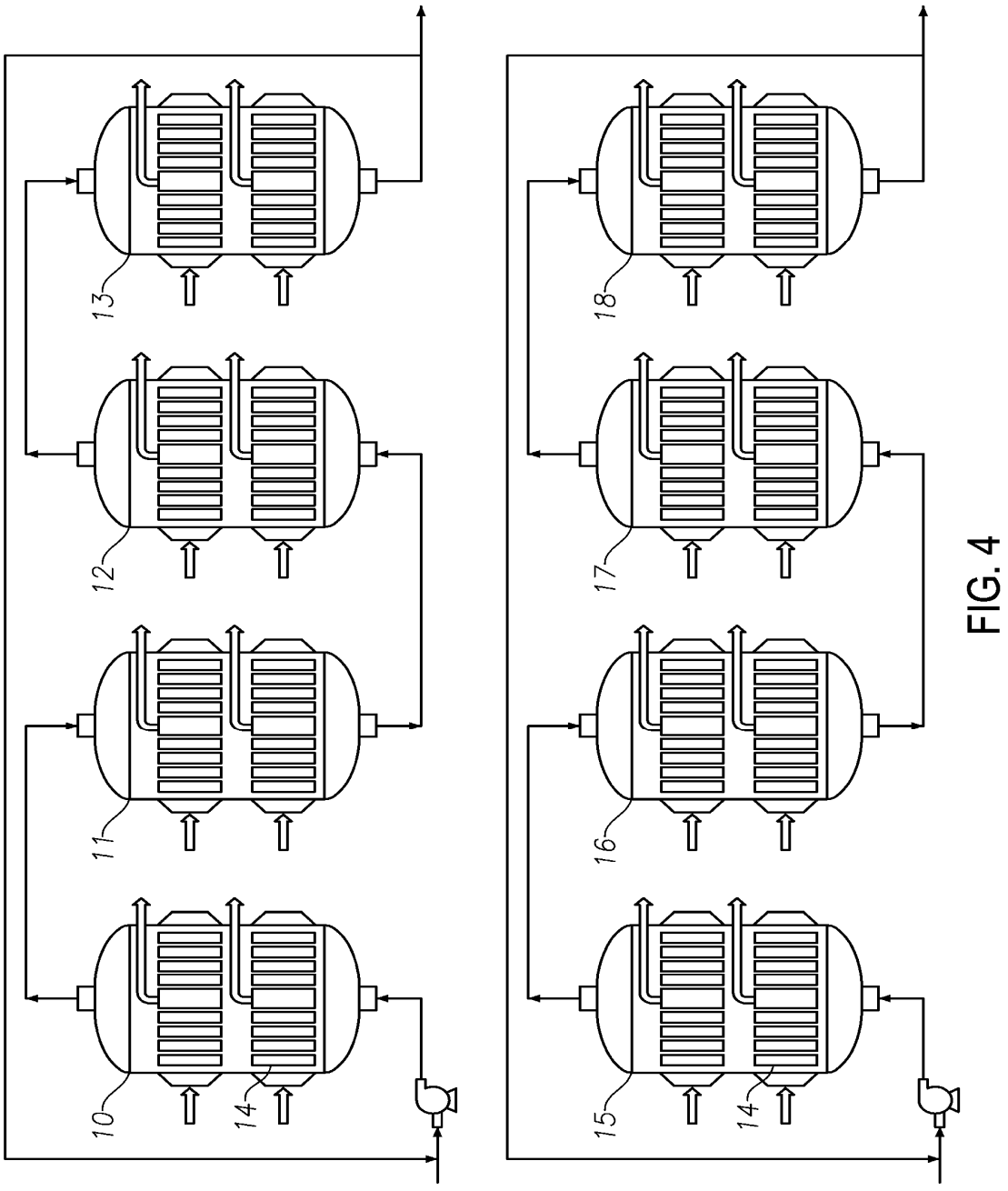


FIG. 4

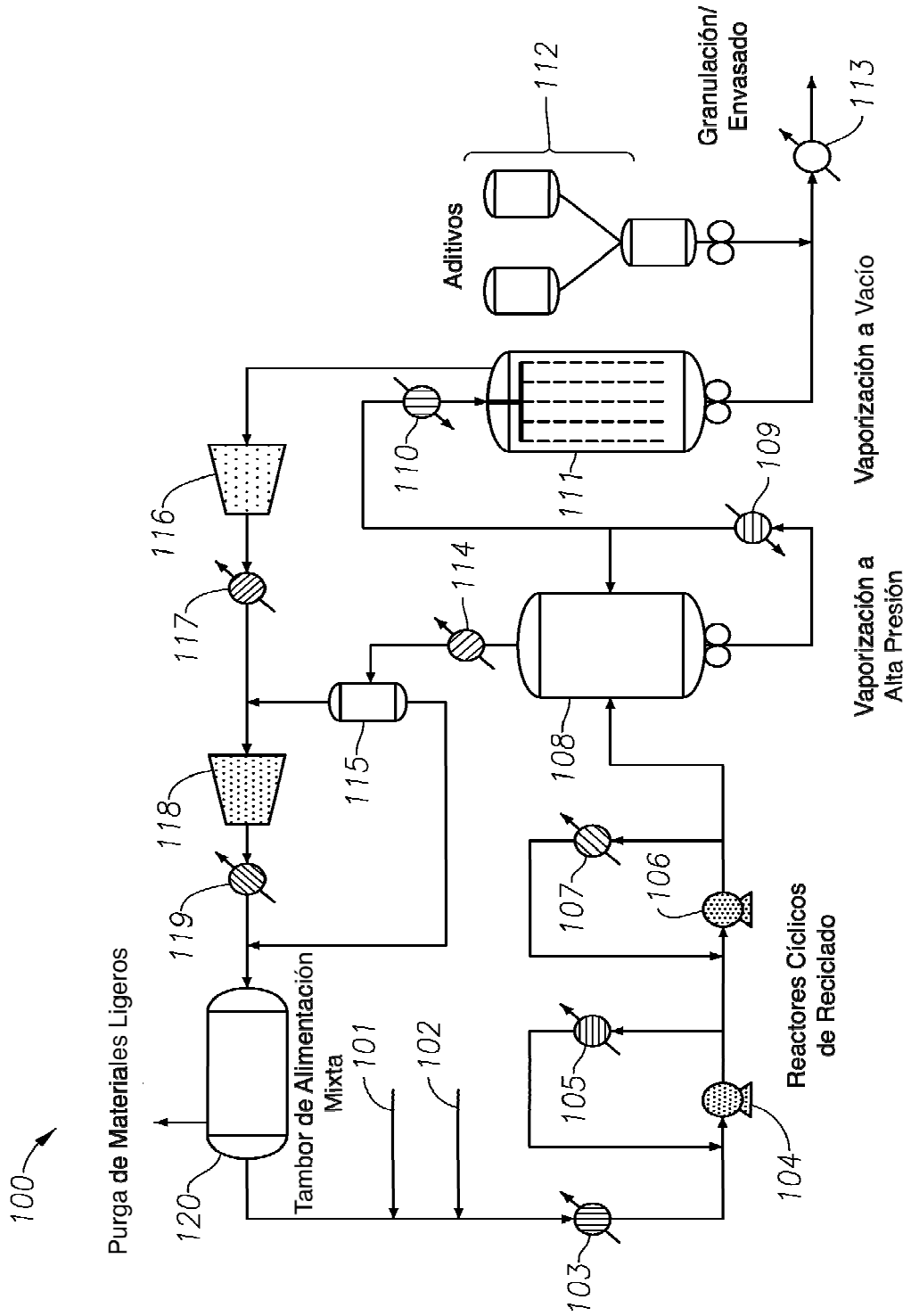

100
Purga de Materiales Ligeros
120
Tambor de Alimentación Mixta
101
102
103
104
Reactores Cíclicos de Reciclado
105
106
107
108
Vaporización a Alta Presión
109
110
111
Aditivos
112
Vaporización a Vacío
Granulación/ Envasado
113
114
115
116
117
118
119

FIG. 5