



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 348 262**

51 Int. Cl.:
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)
C08F 4/64 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05028534 .5**
96 Fecha de presentación : **15.05.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1666511**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.06.2006**

54 Título: **Procedimiento de polimerización.**

30 Prioridad: **17.05.1999 US 312878**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.12.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.12.2010

73 Titular/es: **UNIVATION TECHNOLOGIES, L.L.C.**
5555 San Felipe, Suite 1950
Houston, Texas 77056-2723, US
MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY

72 Inventor/es: **Schrock, Richard R. y**
McConville, David H

74 Agente: **Fábrega Sabate, Xavier**

ES 2 348 262 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

Descripción

Campo de la Invención

5 Esta invención se refiere a una composición preparada haciendo reaccionar un ligando neutro con un compuesto representado por la fórmula MnX_n (donde M es zirconio o hafnio, n es el estado de oxidación de M y X es un grupo saliente aniónico) en un disolvente no coordinador o débilmente coordinador, a 20°C hasta 100°C, tratando luego la mezcla con un exceso de un agente de alquilación y recuperando el complejo metálico.
10

Antecedentes de la Invención

15 La intensa comercialización de catalizadores de metalloceno para poliolefinas (siendo los metallocenos compuestos catalizadores de un metal de transición basados en ciclopentadienilo) ha conducido a un interés muy extendido por el diseño de catalizadores homogéneos no metalocénicos, en particular para el uso en los procesos económicos en fase gaseosa y de suspensión. Este campo es más que una curiosidad académica, puesto que los nuevos catalizadores no
20 metalocénicos en fase gaseosa o de suspensión pueden proporcionar una vía más fácil, más económica a productos actualmente disponibles y también pueden proporcionar oportunidades de procesos que rebasan la capacidad de los catalizadores de metalloceno en fase gaseosa o de suspensión.

25 Los ligandos multidentados aniónicos de heteroátomos han recibido la máxima atención en la catálisis no metalocénica de poliolefinas. Entre las clases notables de ligandos aniónicos bidentados que forman catalizadores de polimerización activos están incluidas las series de ligandos N-N⁻ y N-O⁻. Los ejemplos de estos tipos de catalizadores no metalocénicos incluyen
30 amidopiridinas (Kempe, R., "Aminopyridinato Ligands - New Directions and Limitations", 80^a Reunión de la Sociedad Canadiense para Química, Windsor, Ontario, Canadá, 1-4 de junio de 1997. Kempe, R. et al, Inorg. Chem. 1996 vol. 35 6742). Análogamente, han sido interesantes publicaciones recientes de Jordan et al. sobre catalizadores de poliolefinas basados en hidroxiquinolinas (Bei, X.,

Swenson, D. C., Jordan, R. F., Organometallics 1997, 16, 3282), aunque las actividades catalíticas de los catalizadores de hidroxiquinolina de Jordan son bajas.

Schrock et al, en la patente U.S. nº 5.889.128, divulga un proceso para la polimerización viva de olefinas en solución usando iniciadores, que tienen un átomo de metal y un ligando que tiene dos átomos del grupo 15 y un átomo del grupo 16 o tres átomos del grupo 15. En particular, en los ejemplos 9 y 10 se divulga la polimerización en solución de etileno usando $\{[\text{NON}]\text{ZrMe}\}[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ o $\{[\text{NON}]\text{ZrMe}(\text{PhNMe}_2)\}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

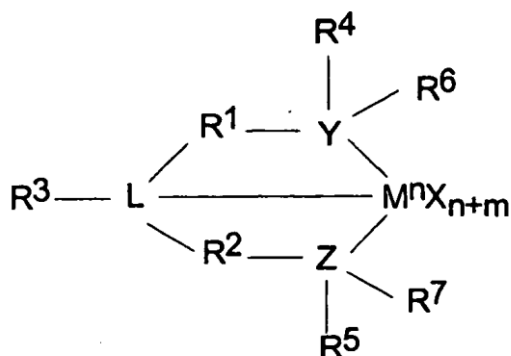
El documento EP 893 454 A1 divulga compuestos amida de metal de transición sin soporte usados en combinación con activadores para polimerizar olefinas en fase de solución.

Para polimerizar etileno, Repo et al en Macromolecules 1997, 30, 171-175 usaron dicloruro de etilenbis(salicilideniminato)zirconio combinado con metilalumoxano de metilo depositado sobre un soporte o en versiones sin soporte.

Hay así la necesidad en la técnica para procesos en fase gaseosa o de suspensión para producir poliolefinas usando nuevos y diferentes sistemas de catalizadores soportados.

Resumen de la Invención

Esta invención se refiere a un compuesto de metal de transición representado por la fórmula:



en la que

M es zirconio o hafnio,

cada X es independientemente un grupo saliente aniónico,

n es el estado de oxidación de M,

m es la carga formal del ligando YZL,

Y es un elemento del grupo 15,

Z es un elemento del grupo 15,

5 L es un elemento del grupo 15 ó 16,

R¹ y R² son independientemente un grupo hidrocarburo C₁ a C₂₀, o un grupo que contiene heteroátomos,

R¹ y R² también pueden estar interconectados entre sí,

10 R³ está ausente, o es hidrógeno, un grupo que contiene un átomo del grupo 14, un halógeno, un grupo que contiene heteroátomos,

R⁴ y R⁵ son independientemente un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, un grupo alquilo cíclico, un grupo alquilo cíclico sustituido o un sistema de múltiples anillos,

15 R⁶ y R⁷ están independientemente ausentes o son hidrógeno, halógeno, un grupo heteroatómico o hidrocarbilo, o un grupo que contiene heteroátomos

en el que la composición se puede obtener mediante un procedimiento que comprende hacer reaccionar un ligando neutro con un compuesto representado por la fórmula MnX_n (en la que M es zirconio o hafnio, n es el estado de oxidación de M y X es un grupo saliente aniónico) en un disolvente no coordinador o débilmente coordinador, a aproximadamente 20°C hasta aproximadamente 20 100°C, tratando luego la mezcla con un exceso de un agente de alquilación, recuperando luego el complejo metálico.

25 Por “carga formal del ligando YZL” se entiende la carga de todo el ligando ausente el metal y los grupos salientes X.

Por “R¹ y R² también pueden estar interconectados entre sí” se entiende que R¹ y R² pueden estar unidos directamente entre sí o pueden estar unidos entre sí mediante otros grupos.

30 El activador es preferiblemente un alquil aluminio, alumoxanos, alumoxanos modificados, aniones no coordinadores, boranos, boratos o una combinación de los mismos.

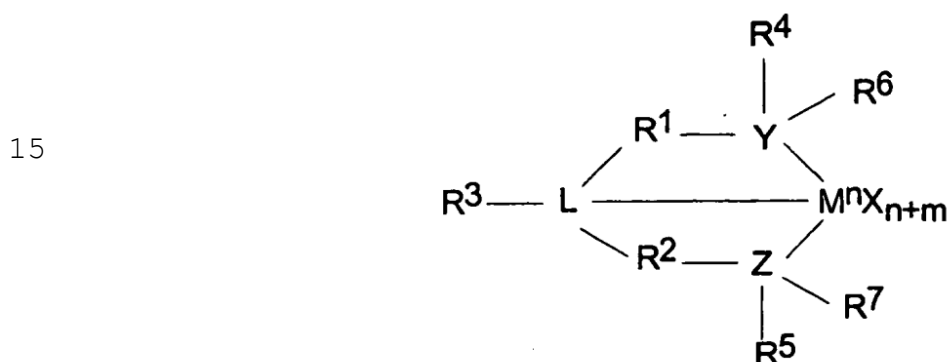
En otro aspecto, la invención se refiere a una molécula catalítica que comprende el compuesto metálico de transición representado por la fórmula arriba

expuesta.

Descripción Detallada de la Invención:

5 La presente invención se refiere a una molécula catalítica (catalizador metálico). El catalizador metálico presenta una sorprendente capacidad de ser inmovilizado sobre un soporte, ser activado por un activador y una robustez y una actividad sorprendentes cuando se inmoviliza sobre el soporte y se activa. Más adelante se describe la molécula de catalizador en sí haciendo referencia a su
10 combinación con un activador.

El activador se combina con un compuesto representado por la fórmula:



20 en la que
M es zirconio o hafnio,
cada X es independientemente un grupo saliente aniónico, preferiblemente hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, un heteroátomo o un halógeno,
n es el estado de oxidación de M, preferiblemente +3, +4 ó +5, preferiblemente
25 +4,
m es la carga formal del ligando YZL, preferiblemente 0, -1, -2 ó -3, preferiblemente -2, L es un elemento del grupo 15 ó 16, preferiblemente nitrógeno, Y es un elemento del grupo 15, preferiblemente nitrógeno o fósforo, Z es un elemento del grupo 15, preferiblemente nitrógeno o fósforo,
30 R¹ y R² son independientemente un grupo hidrocarburo C₁ a C₂₀, un grupo que contiene heteroátomos que tiene hasta veinte átomos de carbono, silicio, germanio, estaño, plomo, fósforo, un halógeno, preferiblemente un grupo hidrocarburo C₂ a C₆, preferiblemente un grupo aralquilo, arilo o alquilo C₂ a C₂₀,

preferiblemente un grupo alquilo C_2 a C_{20} linear, ramificado o cíclico, R^1 y R^2 también pueden estar interconectados entre sí,

R^3 está ausente o es grupo hidrocarburo, hidrógeno, un halógeno, un grupo que contiene heteroátomos, preferiblemente un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado con de 1 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente R^3 está ausente o es hidrógeno,

R^4 y R^5 son independientemente un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, un grupo alquilo cíclico, un grupo alquilo cíclico sustituido, un grupo aralquilo cíclico, un grupo aralquilo cíclico sustituido o un sistema de múltiples anillos, preferiblemente con hasta 20 átomos de carbono, preferiblemente entre 3 y 10 átomos de carbono, preferiblemente un grupo hidrocarburo C_1 a C_{20} , un grupo arilo C_1 a C_{20} , o un grupo aralquilo C_1 a C_{20} , y

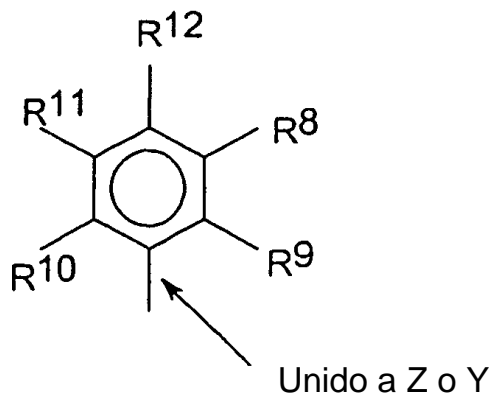
R^6 y R^7 están independientemente ausentes o son hidrógeno, halógeno, un grupo heteroatómico o hidrocarbilo, preferiblemente un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado con de 1 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente ausente, que se puede obtener tal y como se muestra más arriba.

Un grupo aralquilo se define para ser un grupo arilo sustituido.

En un modo de realización preferido, L está unido a uno de Y o Z y uno de R^1 o R^2 está unido a L y no a Y o Z.

En un modo de realización alternativo, R^3 y L no forman un anillo heterocíclico.

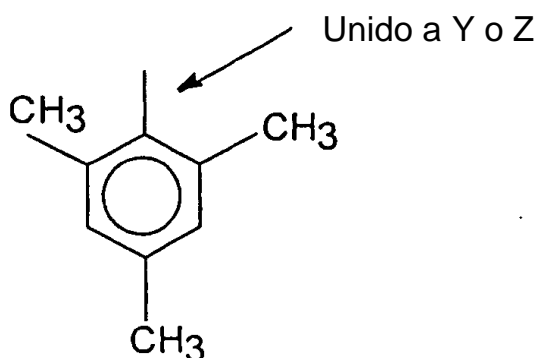
En un modo de realización preferido, R^4 y R^5 son independientemente un grupo representado por la siguiente fórmula:



en la que

R^8 a R^{12} son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo C_1 a C_{20} , un heteroátomo, un grupo conteniendo heteroátomos que contiene hasta 40 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo C_1 a C_{20} lineal o ramificado, preferiblemente un grupo metilo, etilo, propilo o butilo, dos cualesquiera grupos R pueden formar un grupo cíclico y/o un grupo heterocíclico. Los grupos cíclicos pueden ser aromáticos. En un modo de realización preferido R^9 , R^{10} y R^{12} son independientemente un grupo metilo, etilo, propilo o butilo, en un modo de realización preferido R^9 , R^{10} y R^{12} son grupos metilo y R^8 y R^{11} son hidrógeno.

En un modo de realización particularmente preferido, R^4 y R^5 son ambos un grupo representado por la siguiente fórmula:



En este modo de realización, M es preferiblemente zirconio o hafnio, más preferiblemente zirconio; cada uno de L, Y y Z son nitrógeno; cada uno de R^1 y R^2 son $-CH_2-CH_2-$; R^3 es hidrógeno; y R^6 y R^7 están ausentes.

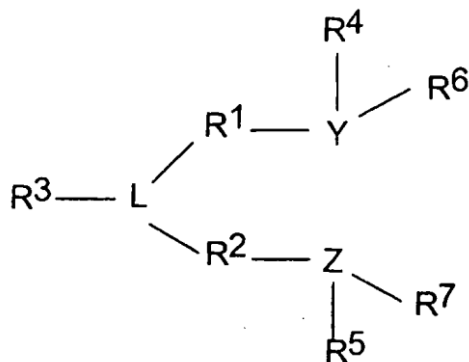
Estos compuestos metálicos se preparan mediante procedimientos conocidos en el ramo, como los expuestos en la patente US 5.889.128 y en las referencias citadas en ella. Una síntesis directa preferida de estos compuestos comprende hacer reaccionar el ligando neutro con M^nX_n (M es un metal de grupo 3-14, n el estado de oxidación de M, X un grupo aniónico, como un haluro, en un disolvente no coordinador o débilmente coordinador, como éter, tolueno, xileno, benceno, cloruro de metileno y/o hexano u otro disolvente que tiene un punto de ebullición superior a 60 °C, a aproximadamente 20 hasta aproximadamente 150 °C (preferiblemente a 20 hasta 100 °C), preferiblemente durante 24 horas o más, tratar luego la mezcla con un exceso (como cuatro equivalentes) de un agente de

alquilación como bromuro de metilmagnesio en éter. Las sales magnésicas se eliminan por filtración y el complejo metálico se aísla por técnicas estándares.

En un modo de realización preferente, esta invención se refiere a un procedimiento para preparar un compuesto metálico, que comprende hacer reaccionar un ligando neutro con un compuesto representado por la fórmula M^nX_n (en la que M es un metal de grupo 3-14, n es el estado de oxidación de M, X es un grupo saliente aniónico) en un disolvente no coordinador o débilmente coordinador, a aproximadamente 20 °C o más, preferiblemente a aproximadamente 20 hasta aproximadamente 100 °C, tratar luego la mezcla con un exceso de un agente de alquilación, recuperar luego el complejo metálico. En un modo de realización preferente, el disolvente tiene un punto de ebullición por encima de 60 °C, como éter, tolueno, xileno, benceno, cloruro de metileno y/o hexano.

Esta invención se refiere además a un procedimiento para preparar un producto metálico de adición, que comprende hacer reaccionar un ligando neutro con un compuesto representado por la fórmula M^nX_n (en la que M es Zr o Hf, n es el estado de oxidación de M, X es un halógeno) en un disolvente no coordinador o débilmente coordinador, a 20°C o más, preferiblemente a aproximadamente 20 hasta aproximadamente 100 °C, recuperar luego el producto metálico de adición.

Esta invención se refiere además al producto de reacción de un ligando neutro que ha reaccionado con un compuesto representado por la fórmula M^nX_n (en la que M es Zr o Hf, n es el estado de oxidación de M, X es un grupo saliente aniónico) en un disolvente no coordinador o débilmente coordinador, a 20 °C o más, preferiblemente a aproximadamente 20 hasta aproximadamente 100 °C. En un modo de realización preferente, el ligando neutro está representado por la fórmula:



Y es un elemento del grupo 15, preferiblemente nitrógeno o fósforo,

Z es un elemento del grupo 15, preferiblemente nitrógeno o fósforo,

5 L es un elemento del grupo 15 ó 16, preferiblemente nitrógeno,

R¹ y R² son independientemente un grupo hidrocarburo C₁ a C₂₀, un grupo que contiene heteroátomos, silicio, germanio, estaño, plomo, fósforo, un halógeno,

R¹ y R² también pueden estar interconectados entre sí,

10 R³ está ausente, o es hidrógeno, un grupo que contiene un átomo del grupo 14, un halógeno, un grupo que contiene heteroátomos,

R⁴ y R⁵ son independientemente un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, un grupo alquilo cíclico, un grupo alquilo cíclico sustituido o un sistema de múltiples anillos,

R⁶ y R⁷ están independientemente ausentes o son hidrógeno, halógeno, un grupo heteroatómico o hidrocarbilo, o un grupo que contiene heteroátomos.

15 Preferiblemente, los compuestos de metal de transición descritos en la presente se combinan con uno o más activadores para formar un sistema catalizador de polimerización de olefinas. Los activadores preferidos incluyen compuestos de alquil aluminio (como cloruro de dietilaluminio), alumoxanos, alumoxanos modificados, aniones no coordinadores, aniones no coordinadores de
20 metaloides o metales del grupo 13, boranos, boratos y similares. Está dentro del ámbito de esta invención usar alumoxano o alumoxano sustituido como activador, y/o usar también activadores ionizantes, neutros o iónicos, como tri(n-butil)amonio tetraquis(pentafluorofenil)boro o un precursor metaloide de trisperfluorofenilboro, que ionizan el compuesto metalloceno neutro. Otros compuestos útiles incluyen
25 trifenilboro, trietilboro, tetraetilborato de tri-n-butilaminio, triarilborano y similares. Otros compuestos útiles incluyen también sales aluminato.

Hay una variedad de procedimientos para preparar alumoxano y

alumoxanos modificados, de los que son ejemplos no limitativos los descritos en las patentes U.S. n^{os} 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031, 5.391.793, 5.391.529, 5.693.838, 5.731.253 y 5.731.451, y las publicaciones europeas EP-A-0 561 476, EP-B1-0 279 586 y EP-A-0 594-218, y la publicación de PCT WO 94/10180, estando todas ellas incorporadas completamente a la presente por referencia.

Los compuestos ionizantes pueden contener un protón activo o algún otro catión asociado, pero no coordinado, o coordinado sólo flojamente, al ión remanente del compuesto ionizante. Tales compuestos y similares se describen en las publicaciones europeas EP-A-0 570 982, EP-A-0 520 732, EP-A-0 495 375, EP-A-0 426 637, EP-A-500 944, EP-A-0 277 003 y EP-A-0 277 004, y en las patentes U.S. n^{os} 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197, 5.241.025, 5.387.568, 5.384.299 y 5.502.124 y la solicitud de patente U.S. con el n^o de serie 08/285.380, presentada el 3 de agosto de 1994, estando todas ellas incorporadas completamente a la presente por referencia. Otros activadores incluyen los descritos en la publicación de PCT WO 98/07515, como tris(2, 2', 2''-nonafluorobifenil)-fluoroaluminato que está incorporada completamente a la presente por referencia. La invención contempla también combinaciones de activadores, por ejemplo, alumoxanos y activadores ionizantes; véase, por ejemplo, las publicaciones de PCT WO 94/07928 y WO 95/14044, y las patentes U.S. n^{os} 5.153.157 y 5.453.410, estando todas ellas incorporadas completamente a la presente por referencia. A los fines de la presente invención, se contemplan también como activadores procedimientos de activación como el uso de radiaciones y similares.

Por lo general, el compuesto de metal de transición y el activador se combinan en proporciones de alrededor de 1000:1 a alrededor de 0,5:1. En un modo de realización preferente, el compuesto de metal de transición y el activador se combinan en una proporción de alrededor de 300:1 a alrededor de 1:1, preferiblemente de alrededor de 10:1 a alrededor de 1:1, para boranos, boratos, aluminatos, etc., preferiblemente, la proporción es de alrededor de 1:1 a alrededor de 10:1 y para compuestos alquil aluminio (como cloruro de dietilaluminio combinado con agua), preferiblemente, la proporción es de alrededor de 0,5:1 a

alrededor de 10:1.

Proceso de Polimerización de la Invención

5 Los catalizadores y sistemas de catalizadores descritos en lo que antecede son adecuados para uso en el proceso de polimerización descrito en la presente. El proceso de polimerización incluye un proceso en solución, gaseoso o en suspensión, o una combinación de los mismos, lo más preferiblemente un proceso en fase gaseosa o de suspensión.

10 En un modo de realización, se usa una polimerización en fase gaseosa o de suspensión o reacciones de copolimerización, que implican la polimerización de uno o más monómeros que tienen de 2 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 12 átomos de carbono y, más preferiblemente, de 2 a 8 átomos de carbono. La invención es particularmente adecuada para las
15 reacciones de copolimerización que implican la polimerización de uno o más monómeros olefínicos de etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metil-penteno-1, hexeno-1, octeno-1, deceno-1, 3-metil-penteno-1, 3,5,5-trimetil-hexeno-1 y olefinas cíclicas o una combinación de los mismos. Otros monómeros pueden incluir los monómeros vinílicos, diloefinas como dienos, polienos, norborneno,
20 monómeros de norbornadieno. Preferiblemente, se produce un copolímero de etileno, siendo el comonómero al menos una alfa-olefina que tiene de 4 a 15 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono, más preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono y, muy preferiblemente, de 4 a 7 átomos de carbono. En un modo de realización alternativo, se pueden polimerizar
25 o copolimerizar, usando la invención descrita en la presente, las olefinas germinalmente sustituidas divulgadas en el documento WO 98/37109.

En otro modo de realización, se polimeriza etileno o propileno con al menos dos diferentes comonómeros para formar un terpolímero. Los comonómeros preferidos son una combinación de monómeros de alfa-olefinas que tienen de 4 a
30 10 átomos de carbono, más preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono, opcionalmente con al menos un monómero dieno. Los terpolímeros preferidos incluyen las combinaciones como etileno/buteno-1/hexeno-1, etileno/propileno/buteno-1, propileno/etileno/hexeno-1, etileno/propileno/norborneno y

similares.

En un modo de realización particularmente preferido, el proceso se refiere a la polimerización de etileno y al menos un comonomero que tiene de 4 a 8 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 7 átomos de carbono. En particular, los comonomeros son buteno-1, 4-metil-penteno-1, hexeno-1 y octeno-1, siendo el más preferido hexeno-1 y/o buteno-1.

Típicamente, en un proceso de polimerización en fase gaseosa se emplea un ciclo continuo en el que, en una parte del ciclo de un sistema de reactor, se calienta en el reactor por el calor de polimerización una corriente de gas del ciclo, denominada también corriente de reciclado o medio de fluidización. Este calor se elimina de la composición de reciclado en otra parte del ciclo mediante un sistema de enfriamiento externo al reactor. Por lo general, en un proceso en fase gaseosa en lecho fluidizado para producir polímeros, se hace pasar continuamente una corriente gaseosa que contiene uno o más monómeros a través del lecho fluidizado en presencia de un catalizador en condiciones reactivas. La corriente gaseosa se extrae del lecho fluidizado y se recicla de vuelta al reactor. Simultáneamente, el producto polímero se saca del reactor y se añade monómero fresco para reemplazar el monómero polimerizado. (Véase, por ejemplo, las patentes U.S. n^{os} 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.317.036, 5.352.749, 5.405.922, 5.436.304, 5.453.471, 5.462.999, 5.616.661 y 5.668.228.)

En un proceso en fase gaseosa, la presión en el reactor puede variar de aproximadamente 10 psig (69 kPa) a aproximadamente 500 psig (3448 kPa), preferiblemente está en el intervalo de aproximadamente 100 psig (690 kPa) a aproximadamente 400 psig (2759 kPa), preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 200 psig (1379 kPa) a aproximadamente 400 psig (2759 kPa), más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 250 psig (1724 kPa) a aproximadamente 350 psig (2414 kPa).

La temperatura en el reactor en el proceso en fase gaseosa puede variar de aproximadamente 30°C a aproximadamente 120°C, preferiblemente de aproximadamente 60°C a aproximadamente 115°C, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 70°C a aproximadamente 110°C y, muy preferiblemente, en el intervalo de aproximadamente 70°C a aproximadamente 95°C.

La productividad del catalizador o del sistema catalítico está influida por la presión parcial del monómero principal. El porcentaje molar preferido del monómero principal, etileno o propileno, preferiblemente etileno, es de aproximadamente 25 a 90 por ciento en moles, y la presión parcial del monómero está en el intervalo de aproximadamente 75 psia (517 kPa) a aproximadamente 300 psia (2069 kPa), que representan condiciones típicas en un proceso de polimerización en fase gaseosa.

En un modo de realización preferido, el reactor utilizado en la presente y el proceso descrito en la presente producen más de 500 lbs de polímero por hora (227 kg/h) a aproximadamente 200.000 lbs/h (90.900 kg/h) de polímero o más, preferiblemente más de 1000 lbs/h (455 kg/h), más preferiblemente más de 10.000 lbs/h (4540 kg/h), aún más preferiblemente más de 25.000 lbs/h (11.300 kg/h) de polímero, incluso aún más preferiblemente más de 35.000 lbs/h (15.900 kg/h), todavía más preferiblemente más de 50.000 lbs/h (22.700 kg/h) y, muy preferiblemente, de más de 65.000 lbs/h (29.000 kg/h) a más de 100.000 lbs/h (45.500 kg/h) de polímero.

Otros procesos en fase gaseosa contemplados por el proceso de la invención incluyen los descritos en las patentes U.S. n^{os} 5.627.242, 5.665.818 y 5.677.375, y en las publicaciones europeas EP-A- 0 794 200, EP-A- 0 802 202 y EP-B- 634 421, estando todas ellas incorporadas completamente a la presente por referencia.

Generalmente, un proceso de polimerización en suspensión usa presiones en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 atmósferas e incluso más altas, y temperaturas en el intervalo de 0° C a aproximadamente 120°C. En una polimerización en suspensión, se forma una suspensión de polímero sólido en partículas en un medio diluyente de polimerización al que se añaden etileno y comonómeros y, a menudo, hidrógeno junto con el catalizador. La suspensión que incluye el diluyente se elimina intermitente o continuamente del reactor, en el que se separan los componentes volátiles del polímero, y se reciclan al reactor, opcionalmente después de una destilación. Típicamente, el diluyente líquido empleado en el medio de polimerización es un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, preferiblemente un alcano ramificado. El medio empleado debe ser líquido en las condiciones de polimerización y relativamente

inerte. Cuando se usa como medio propano, el proceso se debe llevar a cabo por encima de la temperatura y la presión críticas del diluyente de reacción. Preferiblemente, se emplea como medio hexano o isobutano.

5 En un modo de realización, se refiere a una técnica de polimerización preferida como una polimerización en forma de partículas, o un proceso en suspensión en el que la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la que el polímero se disuelve. Tal método es bien conocido en la técnica y es descrito, por ejemplo, en la patente U.S. nº 3.248.179 que está incorporada completamente a la presente por referencia. La temperatura preferida en el
10 proceso en forma de partículas está dentro del intervalo de aproximadamente 185°F (85°C) a aproximadamente 230°F (110°C). Dos procedimientos de polimerización preferidos para el proceso en suspensión son los que emplean un reactor en bucle y los que utilizan una pluralidad de reactores con agitación en serie, en paralelo o combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitativos de
15 procesos en suspensión incluyen los procesos en bucle continuo o en tanque agitado. En la patente U.S. nº 4.613.484, que está incorporada completamente a la presente por referencia, se describen también otros ejemplos de procesos en suspensión.

En otro modo de realización, el proceso en suspensión puede llevarse a
20 cabo continuamente en un reactor en bucle. Se inyecta regularmente el catalizador como suspensión en isobutano o como un polvo seco de flujo libre al bucle de reactor, que está él mismo lleno con una suspensión en circulación de partículas de polímero en crecimiento en un diluyente de isobutano que contiene monómero y comonómero. Opcionalmente, se puede añadir hidrógeno como
25 control del peso molecular. El reactor se mantiene a una presión de aproximadamente 525 psig a 625 psig (3620 kPa a 4309 kPa) y una temperatura en el intervalo de aproximadamente 140 °F a aproximadamente 220 °F (aproximadamente 60°C a aproximadamente 104°C) dependiendo de la densidad del polímero deseada. El calor de reacción se elimina a través de la pared de
30 bucle, puesto que gran parte del reactor está en forma de un tubo de doble camisa. Se deja que la suspensión salga del reactor a intervalos regulares o continuamente a un recipiente caliente a baja presión, una secadora rotatoria y una columna de purga de nitrógeno, secuencialmente, para eliminar el isobutano

y la totalidad de monómero y comonómeros sin reaccionar. El polvo libre de hidrocarburos resultante se compone luego para uso en varias aplicaciones.

En un modo de realización el reactor usado en el proceso en suspensión descrito en la presente es capaz de y el proceso de la invención produce más de 2000 lbs de polímero por hora (907 kg/h), más preferiblemente más de 5000 lbs/h (2268 kg/h) y, muy preferiblemente, más de 10.000 lbs/h (4540 kg/h). En otro modo de realización, el reactor usado en el proceso de la invención está produciendo más de 15.000 lbs de polímero por hora (6804 kg/h), preferiblemente más de 25.000 lbs/h (11.340 kg/h) hasta alrededor de 100.000 lbs/h (45.500 kg/h).

En otro modo de realización, el proceso en suspensión descrito en la presente, la presión total del reactor está en el intervalo de 400 psig (2758 kPa) a 800 psig (5516 kPa), preferiblemente de 450 psig (3103 kPa) a aproximadamente 700 psig (4827 kPa), más preferiblemente de 500 psig (3448 kPa) a aproximadamente 650 psig (4482 kPa), muy preferiblemente de aproximadamente 525 psig (3620 kPa) a 625 psig (4309 kPa).

En otro modo de realización más, el proceso en suspensión descrito en la presente, la concentración de etileno en el medio de líquido de reactor está en el intervalo de aproximadamente 1 a 10 por ciento en peso, preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 7 por ciento en peso, más preferiblemente de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 6 por ciento en peso, muy preferiblemente, de aproximadamente 3 a aproximadamente 6 por ciento en peso.

Un proceso preferido es donde el proceso descrito en la presente es aquél en el que el proceso, preferentemente un proceso en fase gaseosa o en suspensión, se opera en ausencia, o esencialmente libre, de cualesquier limpiadores, como trietilaluminio, trimetilaluminio, tri-isobutilaluminio y tri-n-hexilaluminio, y cloruro de dietilaluminio, dibutilzinc y similares. Este proceso preferido se describe en la publicación de PCT WO 96/08520 y en la patente U.S. nº 5.712.352 que se incorporan completamente a la presente por referencia.

En otro modo de realización preferente, el un catalizador o todos ellos se combinan con hasta 10% en peso de un estearato metálico (preferiblemente un estearato de aluminio, más preferiblemente diestearato de aluminio) en relación al peso del catalizador, cualquier soporte y el estearato, preferiblemente 2 a 3% en

peso. En ejemplo alternativo, se suministra al reactor una solución del estearato metálico. En otro modo de realización, el estearato metálico se mezcla con el catalizador y suministrar separadamente al reactor. Estos agentes se pueden mezclar con el catalizador o se pueden suministrar al reactor en solución con o sin el sistema de catalizador o sus componentes.

El catalizador y/o el activador se pueden poner en, depositar sobre, poner en contacto con, incorporar dentro, adsorber o absorber en un soporte. Típicamente, el soporte puede ser cualquiera de los soportes sólidos porosos, incluidos los soportes microporosos. Los materiales de soporte típicos incluyen talco; óxidos inorgánicos como sílice, cloruro magnésico, alúmina, sílice-alúmina; soportes polímeros como polietileno, polipropileno, poliestireno, poliestireno reticulado; y similares. Preferiblemente, el soporte se usa en forma finamente dividida. Antes de usarlo, el soporte preferiblemente se deshidrata parcial o completamente. La deshidratación se puede hacer físicamente por calcinación o por conversión química de parte o la totalidad de los hidroxilos activos. Para más información sobre cómo soportar los catalizadores, rogamos véase la patente U.S. nº 4.808.561 que divulga cómo soportar un sistema de catalizador de metaloceno. Las técnicas usadas en la misma son generalmente aplicables para esta invención.

En un modo de realización preferente, la poliolefina recuperada tiene típicamente un índice de fusión, medido según ASTM D-1238, Condición E, a 190°C de 3000 g/10 min o menos. En un modo de realización preferente, la poliolefina es homopolímero o copolímero de etileno. EN un modo de realización preferente para ciertas aplicaciones como películas, artículos moldeados y similares, se prefiere un índice de fusión de 100 g/10 min o menos. Para algunas películas y artículos moldeados se prefiere un índice de fusión de 10 g/10 min. En un modo de realización preferente, el polímero producido tiene un peso molecular de 200.000 daltons o más.

En un modo de realización preferente, el sistema de catalizador descrito anteriormente se usa para hacer un polietileno que tiene una densidad de entre 0,88 y 0,970 g/cm³ (medida según ASTM 2839), un índice de fusión de 1,0 o menos g/10 min o menos (según ASTM D-1238, Condición E, a 190°C). Preferiblemente se produce polietileno que tiene un índice de fusión de entre 0,01

y 10 dg/min. En algunos modos de realización se preferiría una densidad de 0,915 a 0,940 g/cm³, en otros modos de realización se prefieren densidades de 0,930 a 0,960 g/cm³.

Las poliolefinas se pueden transformar en películas, artículos moldeados, hojas, revestimientos de alambre y cable y similares. Las películas se pueden formar por cualquier técnica convencional conocido en el ramo, incluidos extrusión, coextrusión, laminación, soplado y colada. La película se puede obtener por el proceso de película plana o tubular, seguido de orientación en una dirección uniaxial o en dos direcciones perpendiculares entre sí en el plano de la película en cuantías iguales o diferentes. La orientación puede ser de la misma cuantía en ambas direcciones o puede ser de diferentes cuantías. Los procedimientos particularmente preferidos para transformar los polímeros en películas incluyen la extrusión o coextrusión en una línea de película soplada o colada.

Las películas producidas pueden contener además aditivos como agentes de deslizamiento, antibloqueantes, antioxidantes, pigmentos, rellenos, agentes antiturbidez, estabilizadores UV, antiestáticos, coadyuvantes para procesar polímeros, neutralizadores, lubricantes, tensioactivos, pigmentos, colorantes y agentes nucleantes. Los aditivos preferidos incluyen dióxido de silicio, sílice sintética, dióxido de titanio, polidimetilsiloxano, carbonato cálcico, estearatos de metales, estearato cálcico, estearato de zinc, talco, BaSO₄, tierra de diatomeas, cera, negro de carbón, aditivos ignífugos, resinas de bajo peso molecular, resinas de hidrocarburos, perlitas de vidrio y similares. Los aditivos pueden estar presentes en las cantidades típicamente efectivas, bien conocidas en el ramo, como de 0,001% en peso a 10% en peso.

Ejemplos:

Mn y Mw se midieron por cromatografía de penetración en gel en un instrumento de GPC a 150°C de waters equipado con detectores diferenciales de índice de refracción. Las columnas de GPC se calibraron con una serie de patrones ajustados de poliestireno y los pesos moleculares se calcularon usando los coeficientes de Mark Houwink para el polímero en cuestión.

La **densidad** se midió de acuerdo con ASTM D 1505.

Los **índices de fusión** (MI) I_2 e I_{21} se midieron de acuerdo con ASTM D-1238, Condición E, a 190°C.

La **relación de índices de fusión** (MIR) es la relación de I_{21} a I_2 como se determina según ASTM D-1238.

5 El **% en peso de comonomero** se midió por RMN de protón.

MWD = M_w/M_n

Ejemplo 1: Preparación del Catalizador A

10 **Preparación de $[iPrNH(o-C_6H_4)]_2O$**

Un matraz de 250 ml, de una boca, se cargó con $[H_2N(o-C_6H_4)]_2O$ (10,0 g, 50 mmol), acetona (15 ml), polvo de Zn activado (25,0 g, 382 mmol) y ácido acético glacial (100 ml). El matraz se cubrió con un diafragma de goma, se conectó a un borboteador de aceite mediante una aguja y luego se calentó a 60°C durante 24 h, mientras que se agitaba rápidamente. Después de enfriar a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se vertió sobre hielo (200 ml), amoníaco acuoso concentrado (200 ml) y cloruro de metileno (150 ml). Se separaron las capas y la capa acuosa se sometió a extracción con cloruro de metileno (2 x 100 ml). La combinación de las capas de cloruro de metileno se secó sobre $MgSO_4$. La eliminación del cloruro de metileno en vacío dio el material en bruto como un aceite de color naranja. El aceite se disolvió en acetona (150 ml) y se añadió HCl concentrado (10 ml). Dentro de un minuto empezaron a formarse cristales incoloros. La mezcla se dejó en reposo durante la noche y el sólido cristalino incoloro se recogió por filtración, se lavó con acetona y se secó durante la noche en vacío. Se añadió a este sólido una mezcla de NaOH acuoso (100 ml, 10%) y éter (100 ml). La mezcla se agitó hasta que se disolvió el sólido. Se separaron las capas y la capa acuosa se sometió a extracción con éter (3 x 50 ml). Se combinaron las capas orgánicas y la combinación se secó sobre $MgSO_4$. Se añadió carbón activo antes de filtrar a través de un lecho de celita. Se eliminó en vacío el éter, quedando un aceite amarillo pálido (rendimiento: 13,2 g, 93%). RMN 1H (C_6D_6) δ 6,98 (t, 2), 6,63 (d, 2), 6,55 (t, 2), 4,14 (s anc, 2), 3,37 (m anc, 2), 0,89 (d, 12). RMN ^{13}C (C_6D_6) δ 144,8, 140,0, 125,1, 118,8, 117,1, 112,5, 44,4,

23,2.

Preparación de $\{[iPrN(o-C_6H_4)]_2O\}ZrCl_2 \cdot C_7H_8$

5 Se disolvieron en pentano (40 ml) $[iPrNH(o-C_6H_4)]_2O$ (3,02 g, 10,6 mmol) y $Zr(NMe_2)_4$ (2,84 g, 10,6 mmol). La solución se agitó a temperatura ambiente durante 3 h. Se eliminaron en vacío todos los componentes volátiles, obteniéndose un aceite. A este aceite se añadió tolueno (40 ml) y Me_3SiCl (2,9 g, 26,7 mmol). La solución adquirió rápidamente un color naranja brillante y se dejó

10 en reposo a temperatura ambiente durante 14 h. Se eliminaron por filtración cantidades pequeñas de sólido y se añadió pentano (40 ml). La solución se enfrió a $-25^\circ C$ durante 24 h. Se aisló por filtración un sólido (4,11 g, 72%). Según espectroscopía de RMN de 1H , estaba presente un equivalente de tolueno. RMN 1H (CD_2Cl_2 , no se dan las resonancias para el tolueno) δ 7,67 (d, 2), 7,08 (t, 2), 6,83 (d, 2), 6,77 (t, 2), 4,66 (septete, 2), 1,52 (d, 12). RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 , no se dan las resonancias para tolueno) δ 148,2, 143,4, 126,1, 117,7, 114,7, 113,8, 48,9, 20,0. Análisis calculado para $C_{25}H_{30}Cl_2N_2OZr$: C, 55,95; H, 5,63; N, 5,22. Hallado: C, 55,84; H, 5,61; N, 5,27.

A 1,239 g de MAO (4,131 g de una solución al 30 por ciento en peso en tolueno, Albemarle) y 4,274 g de tolueno en un matraz de fondo redondo de 250 ml, se añadieron 0,037 g de $\{[iPrN(o-C_6H_3)]_2O\}ZrCl_2 \cdot C_7H_8$. La solución se agitó durante 15 minutos. Se añadieron 3,098 g de sílice (Davison 948, calcinada a $800^\circ C$) y seguidamente se mezcló. La mezcla se secó durante la noche en vacío, obteniéndose 4,114 g de catalizador acabado con una carga de 0,14 por ciento en

25 peso de zirconio y una relación Al/Zr de 310:1.

Ejemplo 2: Polimerización de Etileno-Hexeno en Fase de Suspensión

La polimerización se llevó a cabo en la fase de suspensión en un reactor autoclave de 1 litro equipado con agitador mecánico, una camisa exterior de agua para el control de la temperatura, una entrada de diafragma y una tubería de purga, con un suministro regulado de nitrógeno seco y etileno. Se secó el reactor y se desgaseó a $160^\circ C$. Se añadió isobutano (400 ml) como diluyente, 35 ml de 1-

30

hexeno y se añadieron como limpiador 0,4 ml de una solución de triisobutilaluminio al 25% en peso en hexano usando una jeringa impermeable a gases. El reactor se calentó a 60°C. Se añadieron 0,256 g del catalizador A acabado con presión de etileno y el reactor se puso a una presión de etileno de 79 psi (545 kPa). La polimerización se continuó durante 30 minutos mientras que el reactor se mantenía a 60°C y 79 psi (545 kPa) con un flujo constante de etileno. La reacción se paró enfriando rápidamente y aireando. No se recuperó polímero.

Ejemplo 3: Preparación del Catalizador B

A 1,902 g de MAO (6,340 g de una solución al 30 por ciento en peso en tolueno, Albemarle) y 6,521 g de tolueno en un matraz de fondo redondo de 250 ml, se añadieron 0,126 g de $\{[(CD_3)_2MeCN(o-C_6H_3)]_2O\}ZrCl_2$. La solución se agitó durante 15 minutos. Se añadieron 5,003 g de sílice (Davison 948, calcinada a 600°C) y seguidamente se mezcló. La mezcla se secó durante la noche en vacío, resultando 6,869 de catalizador acabado con una carga de 0,35 por ciento en peso de zirconio y una relación Al/Zr de 123:1. Se preparó el $\{[(CD_3)_2MeCN(o-C_6H_3)]_2O\}ZrCl_2$ de acuerdo con el procedimiento en Baumann, Journal of the American Chemical Society, vol 119, pág. 3830, 1997.

Ejemplo 4: Polimerización de Etileno-Hexeno en Fase de Suspensión

La polimerización se llevó a cabo en la fase de suspensión en un reactor autoclave de 2 litros equipado con agitador mecánico, una camisa externa de agua para control de la temperatura, una entrada de diafragma y una tubería de purga, con un suministro regulado de nitrógeno seco y etileno. El reactor se secó y se desgaseó a 100°C. Se añadió hexano (800 ml) como diluyente, 90 ml de 1-hexeno y se añadieron como limpiador 0,2 ml de una solución de trietilaluminio al 25 por ciento en peso en heptano usando una jeringa impermeable a gases. El reactor se calentó a 60°C. Se añadieron 0,400 g del catalizador B acabado con presión de nitrógeno y el reactor se puso a una presión de etileno de 75 psi (545 kPa). La polimerización se continuó durante 30 minutos mientras que el reactor se mantenía a 60°C y 75 psi (517 kPa) con un flujo constante de etileno. La reacción

se paró enfriando rápidamente y aireando. Se recuperaron 8,8 g de copolímero de etileno-hexeno (MW = 281.700, MWD = 4,68, 5,6 por ciento en peso de hexeno, actividad = 229 g de PE/mmol de cat.·atm·h).

5 Ejemplo 5: Preparación del Catalizador C

A 2,034 g de MAO (6,783 g de una solución al 30 por ciento en peso en tolueno, Albemarle) y 7,216 g de tolueno en un matraz de fondo redondo de 250 ml, se añadieron 0,130 g de $\{(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NCH}_2\text{CH}_2\}_2\text{O}\}\text{ZrCl}_2$. La solución se agitó durante 15 minutos. Se añadieron 5,024 g de sílice (Davison 948, calcinada a 800°C) y seguidamente se mezcló. La mezcla se secó durante la noche en vacío, resultando 7,131 de catalizador acabado con una carga de 0,35 por ciento en peso de zirconio y una relación Al/Zr de 127:1. El $\{(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NCH}_2\text{CH}_2\}_2\text{O}\}\text{ZrCl}_2$ se sintetizó de acuerdo con el procedimiento de Aizenberg, Organometallics, vol. 17, pág. 4795, 1998.

Ejemplo 6: Polimerización de Etileno-Hexeno en Fase de Suspensión

La polimerización se llevó a cabo como en el Ejemplo 4. 0,200 g del catalizador C acabado dieron 37,4 g de copolímero de etileno-hexeno (MW = 259.900, MWD = 6,63, 5,6 por ciento en peso de hexeno, actividad = 1950 g de PE/mmol de cat·atm·h).

Ejemplo 7: Preparación del Catalizador D

25

Preparación de $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NHCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}$

Un matraz Schlenk de un brazo de 2 L se cargó con una barra de agitación magnética, dietilentriamina (23,450 g, 0,227 mmol), bromuro de mesitilo (90,51 g, 0,455 mol), tris(dibencilidenacetona)dipaladio (1,041 g, 1,14 mmol), 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo racémico (2,123 g, 3,41 mmol), t-butóxido sódico (65,535 g, 0,682 mol) y tolueno (800 ml). La mezcla de reacción se calentó a 95°C y se agitó. Después de 4 días, la reacción había sido completa, según lo reveló la

espectroscopía de RMN de protón. Se eliminó todo el disolvente en vacío y el residuo se disolvió en dietil éter (1 L). El éter se lavó tres veces con agua (1 L) y solución acuosa saturada de NaCl (500 ml) y se secó sobre sulfato magnésico. La eliminación del éter en vacío dio un aceite de color rojo que se secó en vacío a 70°C durante 12 h (rendimiento: 71,10 g, 92%). RMN ¹H δ 6,83 (s, 4), 3,39 (s anc, 2), 2,86 (t, 4), 2,49 (t, 4), 2,27 (s, 12), 2,21 (s, 6), 0,68 (s anc, 1). RMN ¹³C δ 143,74, 131,35, 129,83, 129,55, 50,17, 48,56, 20,70, 18,51.

Preparación de $\{[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}\}\text{ZrMe}_2$

Se disolvieron 10,798 g de $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}$ (31,8 mmol) en 250 ml de tolueno en un matraz de fondo redondo de 500 ml. Se añadieron como sólido 7,411 g de ZrCl_4 (31,8 mmol) y la mezcla se calentó a 80°C mientras que se agitaba durante 24 h. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente (se puede aislar por filtración el producto insoluble $\{[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}\}\text{ZrCl}_4$ y almacenarlo para uso posterior).y se añadieron a gotas, mientras que se agitaba a lo largo de 30 minutos, 43,5 ml de MeMgBr (3,0 M en éter, 130,3 mmol). La mezcla se agitó durante 60 minutos y seguidamente se filtró para eliminar MgClBr . Se eliminaron el éter y el tolueno en vacío y los sólidos se extrajeron con tolueno (200 ml). El volumen de tolueno se redujo a 10 ml y se añadieron 250 ml de penteno, lo que causó la precipitación de un sólido marrón pálido. El producto sólido se aisló por filtración, se lavó con 50 ml de pentano frío y se secó en vacío (15,201 g, rendimiento de 86%). RMN ¹H (C_6D_6 , δ) 6,98 (s, 2), 6,96 (s, 2), 3,32 (m, 2), 3,12 (m, 2), 2,54 (s, 6), 2,42 (s, 6), 2,36 (m, 4), 2,21 (s, 6), 1,16 (s, 1), 0,24 (s, 3), 0,07 (s, 3). RMN ¹³C (C_6D_6 , δ) 146,56, 136,07, 135,55, 134,23, 130,29, 129,98, 57,46, 51,27, 42,45, 39,63, 21,44, 19,39, 19,28. Análisis calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{Zr}$: C, 62,83; H, 8,13; N, 9,16. Hallado: C, 62,91; H, 8,02; N, 9,04.

A 0,617 g de MAO (2,058 g de una solución al 30 por ciento en peso en tolueno, Albemarle) y 3,009 g de tolueno en un matraz de fondo redondo de 250 ml se añadieron 0,080 g de $\{[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}\}\text{ZrMe}_2$. La solución se agitó durante 15 minutos. Se añadieron 3,000 g de sílice (Davison 948, calcinada a 800°C) y seguidamente se mezcló. La mezcla se secó durante la

noche en vacío, obteniéndose 3,528 g de catalizador acabado con una carga de 0,43 por ciento en peso de zirconio y una relación Al/Zr de 61:1.

Ejemplo 8: Polimerización de Etileno-Hexeno en Fase de Suspensión

5

La polimerización se llevó a cabo en la fase de suspensión en un reactor autoclave de 1 litro equipado con agitador mecánico, una camisa externa de agua para control de la temperatura, una entrada de diafragma y una tubería de purga, con un suministro regulado de nitrógeno seco y etileno. El reactor se secó y se
10 desgasó a 160°C. Se añadió isobutano (400 ml) como diluyente, 35 ml de 1-hexeno y se añadieron 0,7 ml de una solución de trioctilaluminio al 25 por ciento en peso en hexano como secuestrador, usando una jeringa impermeable a gases. El reactor se calentó a 60°C. Se añadieron 0,078 g del catalizador D acabado con presión de nitrógeno y el reactor se puso a una presión de etileno de 74 psi (510
15 kPa). La polimerización se continuó durante 30 minutos mientras que el reactor se mantenía a 60°C y 74 psi (510 kPa) con un flujo constante de etileno. La reacción se paró enfriando rápidamente y aireando. Se recuperaron 59,2 g de copolímero de etileno-hexeno (MW = 578.900, MWD = 5,40, 11,8 por ciento en peso de hexeno, actividad = 6530 g de PE/mmol de cat.·atm·h).

20

Ejemplo 9: Preparación del Catalizador E

A 11,230 g de MAO (37,434 g de una solución al 30 por ciento en peso en tolueno, Abemarle) y 43,002 g de tolueno en un matraz de fondo redondo de 500
25 ml, se añadieron 0,742 g de $\{[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}\}\text{ZrMe}_2$. (Sintetizado de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 7). La solución se agitó durante 15 minutos. Se añadieron 30,002 g de sílice (Davison 948, calcinada a 600°C) y seguidamente se mezcló. La mezcla se secó durante la noche en vacío, obteniéndose 41,002 g de catalizador acabado con una carga de 0,35 por ciento
30 en peso de zirconio y una relación de Al/Zr de 120:1.

Ejemplo 10: Polimerización de Etileno-Hexeno en Fase Gaseosa

Se usó el catalizador E descrito anteriormente para los estudios de copolimerización de etileno-hexeno descritos a continuación. Se usó un reactor de lecho fluido en fase gaseosa en continuo que operaba a una presión total de 300 psi (2,07 MPa) y una velocidad de gas de ciclo de 1,64 ft/s (0,5 m/s) para determinar la eficiencia del catalizador, la capacidad para incorporar comonomero (1-hexeno) y la capacidad de peso molecular. Las propiedades del polímero eran las siguientes: 8,4 por ciento en peso de hexeno, $MI_2 = 0,31$, $MI_{21} = 13,53$, $MIR = 43,65$, densidad $0,9243 \text{ g/cm}^3$. En la Tabla 1 se presenta un resumen de los datos del proceso.

10

TABLA 1

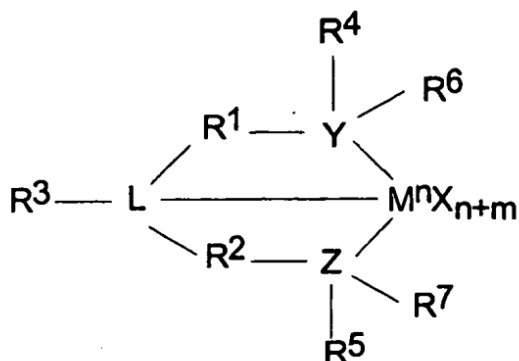
Concentración de H ₂ (ppm)	6451
Concentración de C ₂ (% molar)	35,0
Concentración de hexeno (% molar)	0,40
Relación H ₂ /C ₂	184,5
Relación C ₆ /C ₂	0,087
Temperatura del reactor (°F/°C)	145/62,8
Peso medio del lecho (g)	1891
Producción (g/h)	315
Tiempo de permanencia (h)	6,0
Productividad (g/g) - MB ¹	696
Productividad (g/g) - XRF ²	1171
Total ciclos de utilización del lecho	3,0
¹ MB = Balance de materiales	
² XRF = Fluorescencia de rayos X	

Como resulta evidente forma la descripción general y los modos de realización específicos precedentes, aunque se han ilustrado y descrito formas de la invención, se pueden hacer varias modificaciones sin alejarse del espíritu y el alcance de la invención. Por consiguiente no se pretende que la invención quede limitada a los mismos.

15

Reivindicaciones

1. Una composición representada por la fórmula:



en la que

M es zirconio o hafnio,

cada X es independientemente un grupo saliente aniónico,

n es el estado de oxidación de M,

m es la carga formal del ligando YZL,

Y es un elemento del grupo 15,

Z es un elemento del grupo 15,

L es un elemento del grupo 15 ó 16,

R¹ y R² son independientemente un grupo hidrocarburo C₁ a C₂₀, o un grupo que contiene heteroátomos,

R¹ y R² también pueden estar interconectados entre sí,

R³ está ausente, o es hidrógeno, un grupo que contiene un átomo del grupo 14, un halógeno, un grupo que contiene heteroátomos,

R⁴ y R⁵ son independientemente un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, un grupo alquilo cíclico, un grupo alquilo cíclico sustituido o un sistema de múltiples anillos,

R⁶ y R⁷ están independientemente ausentes o son hidrógeno, halógeno, un grupo heteroatómico o hidrocarbilo, o un grupo que contiene heteroátomos;

5 en la que la composición se puede obtener mediante un procedimiento que comprende hacer reaccionar un ligando neutro con un compuesto representado por la fórmula M_nX_n (en la que M es zirconio o hafnio, n es el estado de oxidación de M y X es un grupo saliente aniónico) en un disolvente no coordinador o débilmente coordinador, a aproximadamente 20°C hasta aproximadamente 100°C, tratando luego la mezcla con un exceso de un agente de alquilación, luego recuperando el complejo metálico.

10

2. La composición de la reivindicación 1 en la que cada X es independientemente hidrógeno, halógeno o un grupo hidrocarbilo

15

3. La composición de la reivindicación 1 en la que R^1 y R^2 son independientemente un grupo hidrocarbano C_1 a C_6 .

4. La composición de la reivindicación 1 en la que R^1 y R^2 son un grupo aralquilo, arilo o alquilo C_1 a C_{20} .

20

5. La composición de la reivindicación 1 en la que m es 0, -1, -2 ó -3 y n es +3, +4 ó +5.

6. La composición de la reivindicación 1 en la que R^3 está ausente o es hidrógeno o metilo.

25

7. La composición de la reivindicación 1 en la que R^4 y R^5 son independientemente un grupo hidrocarbano C_1 a C_{20} .

30

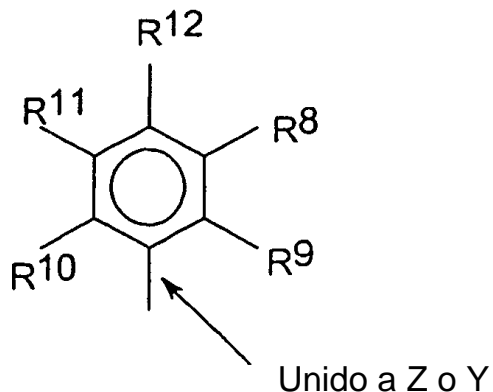
8. La composición de la reivindicación 2 en la que R^4 y R^5 son independientemente un grupo arilo C_1 a C_{20} o un grupo aralquilo C_1 a C_{20} .

9. La composición de la reivindicación 1 en la que R^4 y R^5 son independientemente un grupo aralquilo cíclico.

10. La composición de la reivindicación 1 en la que R^4 y R^5 son independientemente un grupo representado por la siguiente fórmula:

5

10



en la que

15

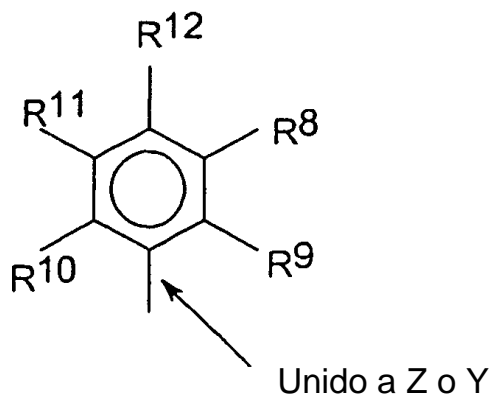
cada uno de R^8 a R^{12} es independientemente hidrógeno, o un grupo alquilo C_1 a C_{20} , un heteroátomo, o un grupo que contiene heteroátomos con hasta 40 átomos de carbono, y dos cualesquiera grupos R pueden combinarse para formar un grupo cíclico o un grupo heterocíclico.

20

11. La composición de la reivindicación 1 en la que M es zirconio, cada uno de Y, Z y L son nitrógeno, cada uno de R^1 y R^2 son $-CH_2-CH_2-$, R^3 es hidrógeno, R^6 y R^7 están ausentes y cada uno de R^4 y R^5 son un grupo representado por la fórmula:

25

30



en la que

- 5 cada uno de R^8 a R^{12} son independientemente hidrógeno, o un grupo alquilo C_1 a C_{20} , un heteroátomo, o un grupo que contiene heteroátomos con hasta 40 átomos de carbono, y dos cualesquiera grupos R pueden combinarse para formar un grupo cíclico o un grupo heterocíclico.