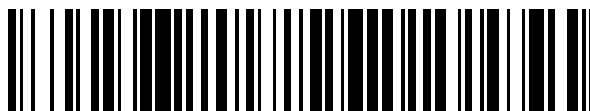


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 169**

51 Int. Cl.:

C08F 4/02 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 2/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.11.2012** **PCT/CA2012/001023**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.06.2013** **WO13082693**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2012** **E 12854891 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016** **EP 2788390**

54 Título: **Soportes pasivados para su uso con catalizadores de polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

05.12.2011 CA 2760264

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.03.2017

73 Titular/es:

NOVA CHEMICALS (INTERNATIONAL) S.A.
(100.0%)

Avenue de la Gare 14
1700 Fribourg, CH

72 Inventor/es:

MORRISON, DARRYL, J.;
BALTIMORE, AMY, MARIE y
CARTER, CHARLES ASHTON GARRET

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 605 169 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

Soportes pasivados para su uso con catalizadores de polimerización de olefinas

5 **Campo técnico**

La presente invención proporciona un soporte de óxido inorgánico pasivado para su uso como soporte para catalizadores de polimerización de olefinas de sitio único. El soporte pasivado se forma mediante la adición de un compuesto de organoaluminio y, a continuación cloruro de magnesio a, por ejemplo, sílice. El cloruro de magnesio se genera *in situ* en la superficie de la sílice mediante la adición de un compuesto de diorganomagnesio y una fuente de cloruro. Se utilizan disolventes de hidrocarburos no donadores y apróticos durante la formación del soporte pasivado.

Antecedentes de la técnica

El uso de óxidos inorgánicos tales como sílice o haluros metálicos tales como cloruro de magnesio como soportes inertes para catalizadores de polimerización de olefinas es bien conocido en la técnica. También están disponibles informes en los que la sílice sirve como soporte adicional para el catalizadores de polimerización Ziegler-Natta a base de cloruro de magnesio (véase, por ejemplo, patentes de Estados Unidos n.º 5.798.314, 5.661.097 y 6.642.325). Sin embargo, el uso de soportes de sílice tratada con cloruro de magnesio para la inmovilización de catalizadores de sitio único es relativamente raro.

La solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2009/0163682 A1 desvela un catalizador de "metalloceno" soportado, que cataliza la polimerización de etileno en fase de suspensión en ausencia de co-catalizadores o activadores tradicionales, tales como metilaluminoxano. El catalizador de "metalloceno" tiene un único ligando de tipo ciclopentadienilo y tres ligandos de haluro y se inmoviliza sobre un soporte de sílice que ha sido tratada con una especie de organoaluminio y cloruro de magnesio. La preparación del soporte emplea directamente cloruro de magnesio, y por lo tanto requiere el uso de un disolvente polar para la solubilización del cloruro de magnesio. Los productos de polietileno obtenidos tenían pesos moleculares muy altos y distribuciones de peso molecular amplias. Las actividades generales de catalizadores fueron correctas y la productividad llegó a más de 1000 gramos de polímero por gramo de catalizador soportado. El uso de especies tricloruro de mono-ciclopentadienil titanio en la formulación del catalizador puede ser más consistente con la formación de un catalizador de Ziegler-Natta tradicional de múltiples sitios, como se evidencia por las amplias distribuciones de peso molecular observadas para los productos de polímero.

De hecho, una preparación similar presentada en la patente de Estados Unidos n.º 5.324.698 emplea un catalizador de trihaluro de mono-ciclopentadienil titanio para preparar un catalizador de Ziegler-Natta sobre un soporte de sílice. Se formó un catalizador de múltiples sitios que estaba soportado por las distribuciones de peso molecular obtenidas para los polímeros de productos (por ejemplo, M_w/M_n de 3,95 y superior). Una vez más, se utilizó directamente cloruro de magnesio como solución en tetrahidrofurano (junto con tricloruro de mono-ciclopentadienil titanio) para su adición a un soporte de sílice.

La patente de Estados Unidos n.º 7.402.546 desvela un soporte para un catalizador de polimerización de olefinas que comprende un óxido inorgánico, tal como la sílice, recubierto con cloruro de magnesio. Los catalizadores de metallocenos, de no metallocenos de sitio único y catalizadores de Ziegler-Natta se contemplan para la inmovilización en soportes modificados. La formación de los soportes recubiertos supone la disolución de cloruro de magnesio en un disolvente polar (por ejemplo etanol), seguido de la adición a la sílice, dando como resultado cloruro de magnesio como partículas que tienen un tamaño de partícula pequeño y uniforme.

La patente de Estados Unidos n.º 6.187.882 describe el uso de un soporte mixto de óxido inorgánico/haluro de magnesio para catalizadores de metalloceno. Los catalizadores comprenden además un compuesto donador de electrones tal como tetrahidrofurano (THF) que se utiliza para solubilizar el cloruro de magnesio durante la preparación del catalizador. Las formulaciones de catalizador soportado no comprenden un cocatalizador como MAO, que en cambio se añade directamente al reactor de polimerización. Los metallocenos empleados en los ejemplos son catalizadores de bis-ciclopentadienilo o bis-indenilo a base de circonio.

Las técnicas anteriores descritas más arriba emplean una estrategia en la que se solubiliza el cloruro de magnesio pre-fabricado en un disolvente polar antes de la adición a un soporte de óxido inorgánico. Los disolventes polares pueden tener efectos perjudiciales sobre el rendimiento del catalizador de polimerización de sitio único debido a su tendencia a coordinarse al centro de polimerización del metal activo.

La patente de Estados Unidos n.º 5.763.349 y 6.214.948 ambas enseñan el uso de un soporte mixto de cloruro de sílice-magnesio para un catalizador de metalloceno. El soporte está formado por agitación de polvo de sílice seco con polvo de cloruro de magnesio anhidro. Un catalizador de metalloceno se añade al soporte en forma de polvo y en ausencia de líquido. La formulación del catalizador se completa mediante la adición de una solución de un activador iónico tal como tetraquispentafluorofenilborato de trifenilcarbenio. El agitar un polvo de cloruro de magnesio seco con

una sílice en polvo se limita el contacto entre los dos sustratos y puede no ser una forma eficaz de asegurar una distribución uniforme de un cloruro de magnesio dentro de los poros de sílice.

La presente invención supera las limitaciones de la técnica anterior proporcionando un soporte de óxido inorgánico pasivado por tratamiento con cloruro de magnesio que se genera *in situ*.

Descripción de la invención

La presente invención proporciona un método anhidro (y libre de solventes polares) para la fabricación de soportes de óxidos inorgánicos que se han pasivado por tratamiento con un compuesto de organoaluminio y un haluro de magnesio. Los catalizadores de polimerización de sitio único, co-inmovilizados sobre el soporte pasivado con un activador, dan copolímeros de polietileno con una distribución de comonomero uniforme, de alto peso molecular y una estrecha distribución de peso molecular.

El soporte pasivado se forma por tratamiento de una sílice deshidratada con un compuesto de organoaluminio, seguido de tratamiento con un compuesto de diorganomagnesio y a continuación una fuente de haluro para depositar el haluro de magnesio (por ejemplo, $MgCl_2$) generado *in situ* sobre la sílice (en su mayoría dentro de los poros). Puesto que el compuesto de organoaluminio y de diorganomagnesio son solubles (o se pueden hacer soluble) en hidrocarburos, se pueden evitar disolventes polares o donadores.

El soporte pasivado de la presente invención se prepara en ausencia de agua, y en ausencia de disolventes próticos, polares o donadores, disolventes que pueden ser difíciles de eliminar y que pueden afectar negativamente al rendimiento del catalizador de polimerización.

Se proporciona un catalizador de polimerización de olefinas que comprende: un soporte pasivado, un catalizador de sitio único del Grupo 4 y un cocatalizador, el soporte pasivado que comprende sílice que ha sido tratada con i) un compuesto de organoaluminio y ii) cloruro de magnesio, en el que el cloruro de magnesio se genera por adición de un compuesto de diorganomagnesio y una fuente de cloruro a la sílice tratada con organoaluminio, a condición de que la fuente de cloruro no sea un cloruro de metal de transición.

Se proporciona un catalizador de polimerización de olefinas que comprende: un soporte pasivado, un catalizador de sitio único del Grupo 4 y un cocatalizador, el soporte pasivado que comprende sílice que ha sido tratada con i) un compuesto de organoaluminio y ii) cloruro de magnesio, en el que el cloruro de magnesio se genera por adición de un compuesto de diorganomagnesio y una fuente de cloruro a la sílice tratada con organoaluminio, a condición de que la fuente de cloruro no sea un cloruro de metal de transición y en el que dicho soporte pasivado se prepara en un disolvente o diluyente de hidrocarburo no polar.

Se proporciona un método de fabricación de un catalizador de polimerización de olefinas, dicho método que comprende:

a) preparar un soporte pasivado mediante la realización de las siguientes etapas: i) deshidratar la sílice; ii) añadir un compuesto de organoaluminio a la sílice deshidratada; iii) añadir un compuesto de diorganomagnesio al producto de la etapa ii); y iv) añadir una fuente de cloruro al producto de la etapa iii), a condición de que la fuente de cloruro no sea un cloruro de metal de transición; y

b) añadir al soporte pasivado, un catalizador de sitio único del Grupo 4 y un cocatalizador en cualquier orden.

Se proporciona un proceso de polimerización de olefinas que comprende poner en contacto etileno y al menos una alfa-olefina con un catalizador de polimerización, la polimerización de dicho catalizador que comprende: un soporte pasivado, un catalizador de sitio único del Grupo 4 y un cocatalizador; en el que el soporte pasivado comprende sílice que ha sido tratada con i) un compuesto de organoaluminio y ii) cloruro de magnesio, en el que el cloruro de magnesio se genera mediante la adición de un compuesto de diorganomagnesio y una fuente de cloruro a la sílice tratada con organoaluminio, a condición de que la fuente de cloruro no sea un cloruro de metal de transición.

En una realización de la invención, el proceso de polimerización de olefinas es un proceso en fase gaseosa.

En una realización de la invención, el catalizador de sitio único es un catalizador de sitio único de fosfinimina del Grupo 4.

En una realización de la invención, el co-catalizador es un alquilaluminóxano.

En una realización de la invención, el tratamiento del soporte pasivado con un catalizador de fosfinimina y un cocatalizador da un catalizador de polimerización activo en forma soportada.

En una realización de la invención, el uso del soporte pasivado permite una reducción en la cantidad de co-catalizador requerido para la activación del catalizador al tiempo que no afecta significativamente a la productividad del catalizador.

En una realización de la invención, el uso del soporte pasivado da lugar a un catalizador que tiene una disminución de la sensibilidad al hidrógeno, que es ventajoso para el control del proceso de polimerización en fase gaseosa.

En una realización de la invención, el uso del soporte pasivado da lugar a un catalizador que ha aumentado su productividad.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra la relación entre la relación molar del cocatalizador de metilaluminoxano a la productividad de metal de transición y catalizador de sitio único. Los diamantes negros representan la productividad de las composiciones de catalizadores de la invención que tienen relaciones molares de MAO/Ti diferentes; el círculo abierto y los triángulos abiertos representan la productividad de composiciones de catalizadores comparativas que tienen relaciones molares de MAO/Ti diferentes.

La Figura 2 muestra el cromatógrafo de permeación de gel acoplado a análisis por transformada de Fourier de polímeros preparados con las composiciones de catalizador de la invención y comparativas. A) catalizador de la invención 8: Un catalizador de fosfinimina y metilaluminoxano soportado en un soporte de sílice tratada con $\text{MgCl}_2/\text{TEAL}$; la relación molar de MAO:Ti es de 70:1. B) Catalizador comparativo 1: Un catalizador de fosfinimina y metilaluminoxano soportado sobre un soporte de sílice tratada con TEAL; la relación molar de MAO:Ti es de 90:1. C) Catalizador comparativo 2: Un catalizador de fosfinimina y metilaluminoxano soportado sobre un soporte de sílice: la relación molar de MAO:Ti es de 120:1.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

La presente invención está dirigida a un método para fabricar un soporte de óxido inorgánico pasivado, y a los catalizadores y procesos que emplean un soporte de ese tipo.

En la presente invención, el término "disolvente polar" o "disolvente donador" está destinado a connotar un disolvente que tiene uno o más heteroátomos con densidad electrónica disponible. Los heteroátomos se pueden seleccionar, por ejemplo, entre átomos de O, N, S, P. Los ejemplos de disolventes polares o donadores incluyen, por ejemplo, agua, alcoholes y tetrahidrofurano (THF).

En la presente invención, el término "disolvente prótico" connota un disolvente que tiene H^+ (protón) reactivo o disociable. Ejemplos de disolventes próticos incluyen, por ejemplo, agua, alcoholes y aminas que tienen un hidrógeno unido a un átomo de oxígeno o de nitrógeno. El término "disolvente aprótico" significa, entonces, un disolvente que no tiene un H^+ (protón) reactivo o disociable.

En la presente invención, un catalizador de polimerización de olefina comprenderá un soporte pasivado, un catalizador de sitio único, preferentemente un catalizador de sitio único a base del Grupo 4, y un cocatalizador.

Soporte pasivado

El soporte pasivado se basa en la sílice.

Los soportes generalmente se utilizan en forma calcinada. Un soporte de óxido inorgánico, por ejemplo sílice, contendrá grupos hidroxilo superficiales ácidos que reaccionarán con un catalizador de polimerización. Antes de su uso, el óxido inorgánico se puede deshidratar para eliminar el agua y reducir la concentración de grupos hidroxilo de la superficie. La calcinación o deshidratación de un soporte son bien conocidas en la técnica. En realizaciones de la invención, el soporte se calcina a temperaturas por encima de 200 °C, o por encima de 300 °C o por encima de 400 °C, o por encima de 500 °C. En otras formas de realización, el soporte se calcina a una temperatura de 500 °C a 1000 °C, o de 600 °C a 900 °C. El soporte resultante puede estar libre de agua adsorbida y puede tener un contenido de hidroxilo superficial de 0,1 a 5 mmol/g de soporte, o de 0,5 a 3 mmol/g. La cantidad de grupos hidroxilo en un soporte de sílice se puede determinar de acuerdo con el método descrito por JB Peri y AL Hensley, Jr., en J. Phys. Chem., 72 (8), 1968, pg 2926.

Un material de soporte, tal como la sílice, normalmente tiene un área específica de 10 a 700 m^2/g , un volumen de poros en el intervalo de 0,1 a 4,0 cc/g y un tamaño medio de partícula de 5 a 500 μm . En una realización específica, el material de soporte tiene un área superficial de 50 a 500 m^2/g , un volumen de poros en el intervalo de 0,5 a 3,5 cc/g y un tamaño medio de partícula de 10 a 200 μm . En otra realización específica el material de soporte tiene un área superficial de 100 a 400 m^2/g , un volumen de poros en el intervalo de 0,8 a 3,0 cc/g y un tamaño medio de partícula de 5 a 100 μm .

Un material de soporte, tal como la sílice, normalmente tiene un tamaño medio de poro (es decir, diámetro de poro) de 10 a 1000 Angstroms (Å). En una realización específica, el material de soporte tiene un tamaño medio de poro de 50 a 500 Å. En otra realización específica, el material de soporte tiene un tamaño medio de poro de 75 a 350 Å.

El área específica y el volumen de poros de un soporte se puede determinar por adsorción de nitrógeno de acuerdo con técnicas BET, que son bien conocidas en la materia y se describen en la revista de la American Chemical Society, 1939, v 60, pg 209-319.

- 5 Un soporte de sílice, que es adecuado para su uso en la presente invención tiene un área específica alta y es amorfo. A modo de ejemplo, sílices útiles están disponibles en el mercado bajo la marca registrada de Sylopol® 958, 955 y 2408 de Davison Catalysts, una división de WR Grace and Company y ES-70W por PQ Corporation.

10 Un "soporte pasivado" en la presente invención es una sílice que ha sido tratado con un compuesto de organoaluminio y haluro de magnesio.

15 Para preparar un soporte pasivado, la sílice se trata primero con un compuesto de organoaluminio y a continuación con un haluro de magnesio, preferentemente cloruro de magnesio ($MgCl_2$). En la presente invención, el haluro de magnesio se debe generar *in situ* mediante la combinación de un compuesto de diorganomagnesio con una fuente de haluro. La generación de cloruro de magnesio *in situ* hace innecesario el uso de *disolventes polares o donadores*, que por lo general son necesarios para disolver el $MgCl_2$. Sin desear estar limitado por la teoría, el resultado de dichos tratamientos es un soporte de óxido inorgánico pasivado que tiene en su superficie, y distribuido principalmente dentro de sus poros, un compuesto, red o matriz de haluro de magnesio.

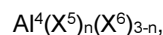
20 En una realización de la invención, el soporte pasivado se forma mediante la realización de las siguientes etapas en secuencia:

- 25 i) deshidratar la sílice en condiciones de calcinación;
 ii) tratar la sílice calcinada con un compuesto de organoaluminio;
 iii) hacer reaccionar el producto de la etapa ii) con un compuesto de diorganomagnesio; y
 iv) añadir una fuente de haluro (por ejemplo cloruro) al producto de la etapa iii).

En una realización de la invención, el soporte pasivado se forma mediante la realización de las siguientes etapas en secuencia:

- 30 i) deshidratar la sílice en condiciones de calcinación;
 ii) tratar la sílice calcinada con un compuesto de organoaluminio;
 iii) añadir una fuente de haluro (por ejemplo cloruro) al producto de la etapa ii); y
 35 iv) hacer reaccionar el producto de la etapa iii) con un compuesto de diorganomagnesio.

El compuesto de organoaluminio añadido a la sílice se puede seleccionar entre compuestos orgánicos de aluminio que tienen la fórmula:



40 en la que (X^5) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; (X^6) se selecciona entre alcóxido o arilóxido, cualquiera de las cuales que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; haluro; o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive. El compuesto de organoaluminio también puede ser una especie de aluminio di- o múltiples que forma un puente con un heteroátomo, preferentemente un átomo de oxígeno. Aunque no se prefiere, la presente invención
 45 también contempla el uso de un reactivo de alquilaluminoxano como compuesto de organoaluminio.

Algunos ejemplos de compuestos de organoaluminio que se pueden utilizar en la presente invención incluyen trimetilaluminio, triisobutilaluminio, trietilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, cloruro de dimetilaluminio, dicloruro de metilaluminio, cloruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio, etóxido de dietilaluminio, y óxido de bis
 50 (di-isobutilaluminio).

La cantidad de compuesto de organoaluminio añadido a un óxido inorgánico (por ejemplo, sílice calcinada) dependerá de una serie de factores tales como el tipo de óxido inorgánico y las condiciones de calcinación utilizadas antes del tratamiento. A modo de ejemplo, la cantidad de compuesto de organoaluminio añadido a un óxido
 55 inorgánico calcinado puede ser de 0,025 mmol a 4,0 mmol por gramo de óxido inorgánico. En realizaciones adicionales de la invención, la cantidad de compuesto de organoaluminio añadido a un óxido inorgánico calcinado será de 0,025 mmol a 3,5 mmol por gramo de óxido inorgánico, o de 0,05 mmol a 4,0 mmol por gramo de óxido inorgánico, o de 0,05 mmol a 3,0 mmol por gramo de óxido inorgánico, o de 0,05 mmol a 2,5 mmol por gramo de óxido inorgánico, o de 0,1 mmol a 4,0 mmol por gramo de óxido inorgánico, o de 0,1 mmol a 3,5 mmol por gramo de
 60 óxido inorgánico, o de 0,1 mmol a 3,0 mmol por gramo de óxido inorgánico, o de 0,1 mmol a 2,5 mmol por gramo de óxido inorgánico, o de 0,25 mmol a 3,0 mmol por gramo de óxido inorgánico, o de 0,25 mmol a 2,5 mmol por gramo de óxido inorgánico.

En la presente invención, preferentemente un compuesto de organoaluminio se añadirá a un soporte en ausencia de
 65 disolventes relativamente polares o disolventes que tienen un átomo donador. Por lo tanto, diluyente(s) o disolvente(s) adecuado(s) normalmente son hidrocarburos inertes. Los diluyentes o disolventes adecuados se

pueden seleccionar entre los siguientes hidrocarburos inertes: n-butano, n-pentano, isopentano, n-hexano, diversos hexanos isoméricos, heptano, n-octano, isooctano, mezclas parafinicas de alcanos que tienen de 8 a 12 átomos de carbono, ciclohexano, metilciclohexano, dimetilciclohexano, dodecano, disolventes industriales compuestos de hidrocarburos saturados o aromáticos tales como queroseno, naftas, benceno, tolueno y mezclas de los mismos.

5 El compuesto de diorganomagnesio puede ser un dihidrocarbilmagnesio tal como dialquilmagnesio o diarilmagnesio. Se prefieren los compuestos de dialquilmagnesio. En una realización de la invención, un compuesto de diorganomagnesio tiene la fórmula general $MgRaRb$ en la que Ra y Rb se seleccionan cada uno independientemente de grupos hidrocarbilo C_1 a C_{20} . En otra realización de la invención, un compuesto de
10 diorganomagnesio tiene la fórmula general $MgRaRb$ en la que Ra y Rb se seleccionan cada uno independientemente de grupos hidrocarbilo C_1 a C_8 .

Los ejemplos adecuados de compuestos de dialquilmagnesio incluyen dibutilmagnesio, diisopropilmagnesio, dihexilmagnesio, dietilmagnesio, propilbutilmagnesio, butiletilmagnesio, butiloctilmagnesio y otros compuestos que
15 tienen la fórmula general $MgRaRb$ en la que Ra y Rb se seleccionan cada uno independientemente de grupos alquilo C_1 a C_8 lineales o ramificados.

Los compuestos de diarilmagnesio incluyen, por ejemplo difenilmagnesio y ditolilmagnesio.

20 Los compuestos de diorganomagnesio que tienen grupos alquilarilo también se contemplan para su uso con la presente invención e incluyen, por ejemplo dibencilmagnesio.

En los casos en que el compuesto de diorganomagnesio no sea fácilmente soluble en los disolventes o diluyentes seleccionados para la preparación del soporte pasivado, puede ser deseable añadir un compuesto de solubilización tal como un compuesto de organoaluminio o de organozinc antes de su uso. Dichos compuestos se describen, por
25 ejemplo, en las patentes de Estados Unidos n.º 4.127.507 y 4.250.288. Como alternativa, cuando los compuestos de diorganomagnesio proporcionan soluciones que son demasiado viscosas en los diluyentes seleccionados, para disminuir la viscosidad de la solución se pueden utilizar solubilizantes tales como de organoaluminio o de organozinc.

30 Los compuestos de diorganomagnesio utilizados en la presente invención se pueden tratar con un agente solubilizante (o agente de mejora de la viscosidad) y se pueden formular como soluciones en un disolvente hidrocarbonado adecuado. Dichos soluciones están disponibles en el mercado de proveedores tales como Albermarle, Akzo Nobel. Por ejemplo, los compuestos de diorganomagnesio disponibles en solución de hidrocarburo
35 incluyen soluciones de butiletilmagnesio o dibutilmagnesio que han sido tratadas con un compuesto de organoaluminio para mejorar la solubilidad y/o reducir la viscosidad de la solución.

En la presente invención, preferentemente, los compuestos de diorganomagnesio se añadirán a un soporte en ausencia de disolventes relativamente polares o disolventes que tienen un átomo donador. Por lo tanto, los
40 diluyente(s) o disolvente(s) adecuado(s) normalmente son hidrocarburos inertes. Los diluyentes o disolventes adecuados se pueden seleccionar entre los siguientes hidrocarburos inertes: n-butano, n-pentano, isopentano, n-hexano, diversos hexanos isoméricos, heptano, n-octano, isooctano, mezclas parafinicas de alcanos que tienen de 8 a 12 átomos de carbono, ciclohexano, metilciclohexano, dimetilciclohexano, dodecano, disolventes industriales compuestos de hidrocarburos saturados o aromáticos tales como queroseno, naftas, benceno, tolueno y mezclas de
45 los mismos.

A modo de ejemplo, la cantidad de compuesto de diorganomagnesio añadida a un óxido inorgánico puede ser de 0,025 mmol a 5 mmol por gramo de óxido inorgánico. En realizaciones adicionales de la invención, la cantidad de compuesto de diorganomagnesio añadida a un óxido inorgánico puede ser de 0,025 mmol a 3,5 mmol por gramo de
50 óxido inorgánico, o 0,05 a 3,5 mmol por gramo de óxido inorgánico, o 0,1 a 3,5 mmol por gramo de óxido inorgánico, o de 0,25 a 3,5 mmol por gramo de óxido inorgánico, o de 0,5 a 3,5 mmol por gramo de óxido inorgánico, o de 0,5 a 3,0 mmol por gramo de óxido inorgánico, o de 0,5 a 2,5 mmol por gramo de óxido inorgánico.

La fuente de iones de haluro (por ejemplo cloruro) no está definida específicamente y puede ser cualquier
55 compuesto fuente de haluro adecuado, que sea capaz de proporcionar un haluro activo (es decir, reactivo), preferentemente, ion cloruro para la reacción con un enlace de diorganomagnesio. Preferentemente, la fuente de haluro reacciona espontánea y completamente con el compuesto de diorganomagnesio, pero también se contempla una fuente de haluro, tal como una fuente de cloruro, que requiere un agente de transferencia tal como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 6.031.056 para su uso con la presente invención.

60 En la invención, la fuente de haluro será una fuente de haluro de un metal no de transición, preferentemente un compuesto de cloruro de metal no de transición. Fuentes de cloruro convenientes incluyen, por ejemplo, HCl o cloruro de terc-butilo.

65 En una realización de la invención, la fuente de haluro será un compuesto de haluro orgánico tal como, por ejemplo, un cloruro de alquilo que tiene la fórmula $(Rc)Cl$, en la que Rc es un grupo alquilo C_1 a C_8 .

En la presente invención, preferentemente la fuente de haluro (por ejemplo cloruro) se añade a un soporte en ausencia de disolventes relativamente polares o disolventes que tienen un átomo donador. Por lo tanto, los diluyente(s) o disolvente(s) adecuado(s) normalmente son hidrocarburos inertes. Los diluyentes o disolventes adecuados se pueden seleccionar entre los siguientes hidrocarburos inertes: n-butano, n-pentano, isopentano, n-hexano, diversos hexanos isoméricos, heptano, n-octano, isooctano, mezclas parafínicas de alcanos que tienen de 8 a 12 átomos de carbono, ciclohexano, metilciclohexano, dimetilciclohexano, dodecano, disolventes industriales compuestos de hidrocarburos saturados o aromáticos tales como queroseno, naftas, benceno, tolueno y mezclas de los mismos.

La cantidad de la fuente de haluro que se añade al óxido inorgánico debe ser suficiente para convertir una mayoría del compuesto de diorganomagnesio en haluro de magnesio. Por ejemplo, la relación molar de haluro en la fuente de haluro a un compuesto de diorganomagnesio $MgRaRb$ debe ser de al menos 1,5. En otra realización, la relación molar de haluro en la fuente de haluro en el compuesto de diorganomagnesio es de al menos 1,75. En otra realización, la relación molar de haluro en la fuente de haluro en el compuesto de diorganomagnesio es de al menos 1,85. En otra realización, la relación molar de haluro en la fuente de haluro en el compuesto de diorganomagnesio es de al menos 1,95.

En realizaciones de la invención, la relación molar de cloruro en una fuente de cloruro a un compuesto de diorganomagnesio $MgRaRb$ es de 1,5 a 3,0, o de 1,75 a 2,75, o de 1,85 a 2,5, o de 2,0 a 3,0, o de 2,0 a 2,5, o de 1,95 a 2,5, o de 1,95 a 2,25.

En una realización de la invención, el catalizador de polimerización de olefinas acabado que comprende un soporte pasivado, un catalizador de sitio único y un co-catalizador puede tener del 1 al 20 por ciento en peso (% en peso) de cloruro de magnesio presente basado en el peso total del catalizador. En una realización de la invención, el catalizador de polimerización de olefinas acabado que comprende un soporte pasivado, un catalizador de sitio único y un co-catalizador puede tener del 1 al 15 por ciento en peso (% en peso) de cloruro de magnesio presente basado en el peso total del catalizador. En una realización de la invención, el catalizador de polimerización de olefinas acabado que comprende un soporte pasivado, un catalizador de sitio único y un co-catalizador puede tener del 3 al 15 por ciento en peso (% en peso) de cloruro de magnesio presente basado en el peso total del catalizador. En una realización de la invención, el catalizador de polimerización de olefinas acabado que comprende un soporte pasivado, un catalizador de sitio único y un co-catalizador puede tener del 3 al 13 por ciento en peso (% en peso) de cloruro de magnesio presente basado en el peso total del catalizador.

Catalizador de sitio único

Los catalizadores de sitio único adecuados incluyen catalizadores de metalloceno (que tienen dos ligandos de tipo ciclopentadienilo), catalizadores de geometría restringida (que tienen un ligando de tipo amido y un ligando de tipo ciclopentadienilo), y catalizadores de fosfinimina (que tienen un ligando de fosfinimina) todos ellos que son bien conocidos para los expertos en la técnica relevante.

Algunos ejemplos de catalizadores de metalloceno se pueden encontrar en las patentes de Estados Unidos n.º 4.808.561; 4.701.432; 4.937.301; 5.324.800; 5.633.394; 4.935.397; 6.002.033 y 6.489.413.

Algunos ejemplos de catalizadores de geometría restringida se pueden encontrar en las patentes de Estados Unidos n.º 5.057.475; 5.096.867; 5.064.802; 5.132.380; 5.703.187 y 6.034.021.

Algunos ejemplos de catalizadores de fosfinimina se pueden encontrar en las patentes de Estados Unidos n.º 6.342.463; 6.235.672; 6.372.864; 6.984.695; 6.063.879; 6.777.509 y 6.277.931.

En la presente invención también se pueden usar otros catalizadores de sitio único conocidos en la técnica (por ejemplo, catalizadores que comprenden fenoxiimina y ligandos similares estrechamente relacionados, tales como los descritos en las patentes de Estados Unidos n.º 6.309.997; 6.399.724; 6.770.723 y 6.593.266; y catalizadores que comprenden ligandos bidentados o tridentados que tienen un átomo del grupo 15, tales como los descritos en las patentes de Estados Unidos n.º 6.274.684; 6.689.847; 6.583.083; 6.300.438; 6.417.304; 6.300.439; 6.271.325; 6.320.002; 6.303.719; y 6.103.657).

El catalizador de sitio único se basa en un metal del Grupo 4 (donde los números hacen referencia a las columnas de la Tabla Periódica de los Elementos usando la nomenclatura de la IUPAC). Los catalizadores de sitio único se basan en metales del Grupo 4, que incluyen titanio, hafnio y circonio. Los catalizadores de sitio único preferidos son complejos de metales del Grupo 4 en su estado de oxidación más alto.

Los catalizadores de polimerización, tales como los catalizadores de sitio único descritos en este documento, por lo general requieren la activación por una o más especies cocatalíticas o activadoras con el fin de proporcionar el polímero. Por lo tanto, los catalizadores de polimerización a veces se llaman "pre-catalizadores".

Particularmente adecuados para la presente invención, son los catalizadores de fosfinimina que se describen más adelante.

Catalizador de fosfinimina

El catalizador de fosfinimina se basa en metales del Grupo 4, que incluyen titanio, hafnio y circonio. Los catalizadores de fosfinimina preferidos son complejos de metales del Grupo 4 en su estado de oxidación más alto.

Los catalizadores de fosfinimina descritos en el presente documento, por lo general requieren la activación por una o más especies cocatalíticas o activadoras con el fin de proporcionar el polímero a partir de olefinas.

Un catalizador de fosfinimina es un compuesto (normalmente un compuesto organometálico), a base de un metal del Grupo 4 y que se caracteriza por tener al menos un ligando de fosfinimina. Cualquier compuesto/complejo que tenga un ligando de fosfinimina, y que muestre una actividad catalítica para la (co)polimerización de etileno se puede denominar "catalizador de fosfinimina".

En una forma de realización de la invención, un catalizador de fosfinimina se define por la fórmula: $(L)_n(PI)_mMX_p$ en la que M es un metal de transición seleccionado entre Ti, Hf, Zr; PI es un ligando de fosfinimina; L es un ligando de tipo ciclopentadienilo; X es un ligando activable; m es 1 o 2; n es 0 o 1; y p se determina por la valencia del metal M. Preferentemente m es 1, n es 1 y p es 2.

En una forma de realización de la invención, un catalizador de fosfinimina se define por la fórmula: $(L)(PI)MX_2$ en la que M es un metal de transición seleccionado entre Ti, Hf, Zr; PI es un ligando de fosfinimina; L es un ligando de tipo ciclopentadienilo; y X es un ligando activable.

El ligando de fosfinimina se define por la fórmula: $R_3P=N-$, en la que N se une al metal, y en la que cada R se selecciona independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; radicales hidrocarbilo C_{1-20} que están sin sustituir o sustituidos adicionalmente con uno o más átomos de halógeno y/o un radical alquilo C_{1-20} ; radical alcoxi C_{1-8} ; arilo o ariloxi C_{6-10} (el radical arilo o ariloxi que opcionalmente está sin sustituir o sustituido adicionalmente con uno o más átomos de halógeno y/o un radical alquilo C_{1-20}); radical amido; radical sililo de fórmula: $-SiR'_3$ en la que cada R' se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un radical alquilo o alcoxi C_{1-8} , radicales arilo o ariloxi C_{6-10} ; y un radical germanilo de fórmula: $-GeR'_3$ en la que R' es como se ha definido anteriormente.

En una realización de la invención el ligando de fosfinimina se selecciona de manera que cada R sea un radical hidrocarbilo. En una realización particular de la invención, el ligando de fosfinimina es tri(terc-butil) fosfinimina (es decir, en el que cada R es un grupo butilo terciario).

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina es un compuesto/complejo del Grupo 4 que contiene un ligando de fosfinimina (como se describe anteriormente) y un ligando L que es un ligando de tipo ciclopentadienilo.

Como se usa en este documento, el término ligando de tipo ciclopentadienilo está destinado a transmitir su significado convencional, en concreto, un ligando que tiene un anillo de cinco carbonos que está unido al metal a través de una unión eta-5. Por lo tanto, el término "de tipo ciclopentadienilo" incluye, por ejemplo, ciclopentadienilo sin sustituir, ciclopentadienilo sustituido de forma simple o múltiple, indenilo sin sustituir, indenilo sustituido de forma simple o múltiple, fluorenilo sin sustituir y fluorenilo sustituido de forma simple o múltiple. También se contemplan las versiones hidrogenadas o ligandos de indenilo y fluorenilo para su uso en la presente invención, a condición de que el anillo de cinco carbonos que se une al metal a través de la unión eta-5 permanezca intacto. Una lista de ejemplos de sustituyentes para un ligando de ciclopentadienilo, un ligando de indenilo (o una versión hidrogenada del mismo) y un ligando de fluorenilo (o una versión hidrogenada del mismo) incluye el grupo que consiste en un radical hidrocarbilo C_{1-10} (cuyos sustituyentes hidrocarbilos están sin sustituir o sustituidos adicionalmente, por ejemplo, con un haluro y/o un grupo hidrocarbilo); un átomo de halógeno; alcoxi C_{1-8} ; un radical arilo o ariloxi C_{1-10} (cada uno de los cuales puede estar sustituido adicionalmente, por ejemplo, con un haluro y/o un grupo hidrocarbilo, por ejemplo un grupo C_{1-10} sustituido adecuado es un grupo perfluoroarilo tal como $-C_6F_5$); un radical amido que está sin sustituir o sustituido con hasta dos radicales alquilo C_{1-8} ; un radical fosfido que está sin sustituir o sustituido con hasta dos radicales alquilo C_{1-8} ; radicales sililo de la fórmula $-Si(R')_3$ en la que cada R' se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un radical alquilo o alcoxi C_{1-8} , radicales arilo o ariloxi C_{6-10} ; y radicales germanilo de fórmula $-Ge(R')_3$ en la que R' es como se define directamente más arriba.

El término "ligando activable" se refiere a un ligando que se puede activar con un cocatalizador (también denominado "activador"), para facilitar la polimerización de olefinas. Ejemplos de ligandos activables X, se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; un radical hidrocarbilo C_{1-10} ; un radical alcoxi C_{1-10} ; un radical óxido de arilo C_{5-10} , cada uno de dichos radicales de hidrocarbilo, alcoxi, y óxido de arilo que pueden estar sin sustituir o sustituidos adicionalmente con un átomo de halógeno, un radical alquilo C_{1-8} , un radical alcoxi C_{1-8} , un radical arilo o ariloxi C_{6-10} ; un radical amido que está sin

sustituir o sustituido con hasta dos radicales alquilo C_{1-8} ; y un radical fosfido que está sin sustituir o sustituido con hasta dos radicales alquilo C_{1-8} . Dos ligandos X activables también pueden estar unidos el uno al otro y formar, por ejemplo, un ligando de dieno sustituido o sin sustituir (es decir, 1,3-dieno); o un grupo que contiene un heteroátomo deslocalizado tal como un grupo etilo.

El número de ligandos activables depende de la valencia del metal y de la valencia del ligando activable. Los catalizadores de fosfinimina preferidos se basan en metales del Grupo 4 en su estado de oxidación más alto (es decir, 4⁺). Ligandos activables particularmente adecuados son monoaniónicos tales como un haluro (por ejemplo cloruro) o un hidrocarbilo (por ejemplo metilo, bencilo).

En algunos casos, el metal del catalizador de fosfinimina puede no estar en el estado de oxidación más alto. Por ejemplo, un componente de titanio (III) solo contendría un ligando activable.

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula, $(L)(PI)MX_2$, en la que M es Ti, Zr o Hf; PI es un ligando de fosfinimina que tiene la fórmula $R_3P=N-$, en la que R se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, y hidrocarbilo $C_{1-C_{20}}$; L es un ligando seleccionado del grupo que consiste en ciclopentadienilo, ciclopentadienilo sustituido, indenilo, indenilo sustituido, fluorenilo y fluorenilo sustituido; y X es un ligando activable.

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina contiene un ligando de fosfinimina, un ligando de ciclopentadienilo y dos ligandos de cloruro o dos metilo unidos al metal del Grupo 4.

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina contiene un ligando de fosfinimina, un ligando de ciclopentadienilo sustituido y dos ligandos de cloruro o dos metilo unidos al metal del Grupo 4.

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina contiene un ligando de fosfinimina, un ligando de ciclopentadienilo sustituido con perfluoroarilo y dos ligandos de cloruro o dos metilo unidos al metal del Grupo 4.

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina contiene un ligando de fosfinimina, un ligando de ciclopentadienilo sustituido con perfluorofenilo (es decir, $Cp-C_6F_5$) y dos ligandos de cloruro o dos metilo unidos al metal del Grupo 4.

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina contiene un ligando de ciclopentadienilo 1,2-sustituido y un ligando de fosfinimina que está sustituido con tres sustituyentes butilo terciario.

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina contiene un ligando de ciclopentadienilo 1,2-sustituido (por ejemplo, un 1,2-(R*)(Ar-F)Cp), en el que los sustituyentes se seleccionan de un grupo hidrocarbilo R*, y Ar-F es un grupo arilo perfluorado, un grupo fenilo sustituido con 2,6-fluoro (es decir, orto), un grupo fenilo sustituido con 2,4,6-fluoro (orto/para) o un grupo fenilo sustituido con 2,3,5,6-fluoro (es decir, orto/meta), respectivamente.

En la presente invención, los ligandos de ciclopentadienilo 1,2-sustituidos tales como por ejemplo ligandos 1,2-(R*)(Ar-F)Cp pueden contener como impurezas análogos 1,3-sustituidos tales como, por ejemplo, ligandos 1,3-(R*)(Ar-F)Cp. Por lo tanto, los catalizadores de fosfinimina que tienen un ligando Cp 1,2-sustituido pueden contener como impureza un catalizador de fosfinimina que tiene un ligando de Cp 1,3-sustituido. Como alternativa, la presente invención contempla el uso de ligandos de Cp 1,3-sustituidos, así como el uso de mezclas de cantidades variables de ligandos de Cp 1,2- y 1,3-sustituidos para dar catalizadores de fosfinimina que tienen ligandos de Cp 1,3-sustituidos o catalizadores mixtos de fosfinimina que tienen ligandos de Cp 1,2- y 1,3-sustituidos. En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: $(1,2-(R*)(Ar-F)Cp)M(N=P(t-Bu)_3)X_2$ en la que R* es un grupo hidrocarbilo; Ar-F es un grupo arilo perfluorado, un grupo fenilo sustituido con 2,6-fluoro (es decir, orto), un grupo fenilo sustituido con 2,4,6-fluoro (orto/para) o un grupo fenilo sustituido con 2,3,5,6-fluoro (es decir, orto/meta); M es Ti, Zr o Hf; y X es un ligando activable. En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: $(1,2-(R*)(Ar-F)Cp)M(N=P(t-Bu)_3)X_2$ en la que R* es un alquilo grupo; Ar-F es un grupo arilo perfluorado, un grupo fenilo sustituido con 2,6-fluoro (es decir, orto), un grupo fenilo sustituido con 2,4,6-fluoro (orto/para) o un grupo fenilo sustituido con 2,3,5,6-fluoro (es decir, orto/meta); M es Ti, Zr o Hf; y X es un ligando activable. En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: $(1,2-(R*)(Ar-F)Cp)M(N=P(t-Bu)_3)X_2$ en la que R* es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; Ar-F es un grupo arilo perfluorado, un grupo fenilo sustituido con 2,6-fluoro (es decir, orto), un grupo fenilo sustituido con 2,4,6-fluoro (orto/para) o un grupo fenilo sustituido con 2,3,5,6-fluoro (es decir, orto/meta); M es Ti, Zr o Hf; y X es un ligando activable. En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: $(1,2-(R*)(Ar-F)Cp)M(N=P(t-Bu)_3)X_2$ en la que R* es un grupo alquilo de cadena lineal; Ar-F es un grupo arilo perfluorado; M es Ti, Zr o Hf; y X es un ligando activable. En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: $(1,2-(R*)(Ar-F)Cp)M(N=P(t-Bu)_3)X_2$ en la que R* es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; M es Ti, Zr o Hf; y X es un ligando activable. En una realización de la invención, el catalizador de

fosfinimina tiene la fórmula: $(1,2-(n-R^*)(C_6F_5)Cp)M(N=P(t-Bu)_3)X_2$ en la que R^* es un grupo alquilo de cadena lineal; M es Ti, Zr o Hf; y X es un ligando activable. En otras formas de realización, M es Ti y R^* se selecciona del grupo que consiste en n-propilo, n-butilo y n-hexilo, y X se selecciona entre cloruro o metida.

- 5 El término "grupo arilo perfluorado" significa que cada átomo de hidrógeno unido a un átomo de carbono en un grupo arilo se ha reemplazado con un átomo de flúor como se entiende bien en la técnica (por ejemplo, un grupo o sustituyente fenilo perfluorado tiene la fórmula $-C_6F_5$). En formas de realización de la invención, Ar-F se selecciona del grupo que comprende fenilo perfluorado o grupos naftilo perfluorados.
- 10 Algunos catalizadores de fosfinimina que se pueden usar en la presente invención incluyen: $((C_6F_5)Cp)Ti(N=P(t-Bu)_3)Cl_2$; $(1,2-(n-propil) (C_6F_5)Cp)Ti(N=P(t-Bu)_3)Cl_2$, $(1,2-(n-butil) (C_6F_5)Cp)Ti(N=P(t-Bu)_3)Cl_2$ y $(1,2-(n-hexil) (C_6F_5)Cp)Ti(N=P(t-Bu)_3)Cl_2$.

Cocatalizador

- 15 En la presente invención, el catalizador de sitio único se utiliza en combinación con al menos un activador (o "co-catalizador") para formar un sistema catalítico de polimerización activo para la polimerización de olefinas. Los activadores (es decir, cocatalizadores) incluyen cocatalizadores activadores iónicos y cocatalizadores de hidrocarbilo aluminoxano (por ejemplo, alquilaluminoxanos).

- 20 El activador utilizado para activar el catalizador de sitio único puede ser cualquier activador adecuado que incluye uno o más activadores seleccionados del grupo que consiste en alquilaluminoxanos y activadores iónicos, opcionalmente junto con un agente alquilante.

- 25 Los alquilaluminoxanos son compuestos complejos de aluminio de la fórmula: $R^3_2Al^1O(R^3Al^1O)_mAl^1R^3_2$, en la que cada R^3 se selecciona independientemente del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo C_{1-20} y m es de 3 a 50. Opcionalmente se puede añadir un fenol impedido al alquilaluminoxano para proporcionar una relación molar de Al^1 :fenol impedido de entre 2:1 y 5:1, cuando el fenol impedido está presente.

- 30 En una realización de la invención, R^3 del alquilaluminoxano, es un radical metilo y m es de 10 a 40.

Los alquilaluminoxanos normalmente se usan en un exceso molar sustancial en comparación con la cantidad de metal de transición del Grupo 4 en el catalizador de sitio único. Las relaciones molares de Al^1 :metal de transición del Grupo 4 son de 10:1 a 500:1, o de 30:1 a 250:1.

- 35 En realizaciones de la presente invención, la relación molar de Al^1 :metal de transición del Grupo 4 de un catalizador de fosfinimina es inferior a 120:1, o inferior a 110:1, o inferior a 100:1, o inferior a 90:1, o inferior a 80:1, o inferior a 70:1, o inferior a 60:1, o inferior a 50:1, o inferior a 40:1, o inferior a 30:1, o inferior a 20:1, pero es siempre de al menos 5:1, o de al menos 10:1.

- 40 En realizaciones de la presente invención, la relación molar de Al^1 :metal de transición del Grupo 4 de un catalizador de fosfinimina es de 10:1 a 120:1, y que incluye intervalos más estrechos dentro de este intervalo, tales como por ejemplo, de 20:1 a 120:1, o de 30:1 a 120:1, o de 10:1 a 110:1, o de 10:1 a 100:1, o de 10:1 a 90:1, o de 20:1 a 100:1, o de 30:1 a 100:1, o de 40:1 a 120:1, o de 40:1 a 100:1, o de 50:1 a 120:1, o de 50:1 a 100:1, o de 70:1 a 120:1, o de 70:1 a 110:1.

Es bien conocido en la técnica que el alquilaluminoxano puede tener un doble papel tanto como alquilante y como activador. Por lo tanto, a menudo se utiliza un activador de alquilaluminoxano en combinación con ligandos activables tales como halógenos.

- 50 Como alternativa, el activador de la presente invención puede ser una combinación de un agente alquilante (que también puede servir como agente de captura) con un activador capaz de ionizar el metal del Grupo 4 del catalizador de sitio único (es decir, un activador iónico). En este contexto, el activador se puede seleccionar entre uno o más alquilaluminoxanos y/o un activador iónico.

- 55 Cuando está presente, el agente alquilante se puede seleccionar del grupo que consiste en $(R^4)_pMgX^{2-p}$ en la que X^2 es un haluro y cada R^4 se selecciona independientemente del grupo que consiste en radicales alquilo C_{1-10} y p es 1 o 2; R^4Li en la que R^4 es como se define anteriormente, $(R^4)_qZnX^{2-q}$ en la que R^4 es como se define anteriormente, X^2 es halógeno y q es 1 o 2; $(R^4)_sAl^2X^{2-s}$ en la que R^4 es como se define anteriormente, X^2 es halógeno y s es un número entero de 1 a 3. Preferentemente, en los compuestos anteriores de R^4 es un radical alquilo C_{1-4} , y X^2 es cloro. Los compuestos disponibles en el mercado incluyen trietil aluminio (TEAL), cloruro de dietil aluminio (DEAC), dibutil magnesio $((Bu)_2Mg)$, y butil etil magnesio $(BuEtMg$ o $BuMgEt)$.

- 60 El activador iónico se puede seleccionar del grupo que consiste en: (i) compuestos de la fórmula $[R^5]^+[B(R^6)_4]^-$ en la que B es un átomo de boro, R^5 es un catión aromático C_{5-7} cíclico o un catión trifenilmetilo y cada R^6 se selecciona independientemente del grupo que consiste en radicales fenilo que están sin sustituir o sustituidos con 3 a 5

sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un átomo de flúor, un radical alquilo o alcoxi C_{1-4} que está sin sustituir o sustituido con un átomo de flúor; y un radical sililo de la fórmula $-Si-(R^7)_3$; en la que cada R^7 se selecciona independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y un radical alquilo C_{1-4} ; y (ii) compuestos de la fórmula $[(R^8)_tZH]^+[B(R^6)_4]^-$, en la que B es un átomo de boro, H es un átomo de hidrógeno, Z es un átomo de nitrógeno o átomo de fósforo, t es 2 o 3 y R^8 se selecciona del grupo que consiste en radicales alquilo C_{1-8} , un radical fenilo que está sin sustituir o sustituido con hasta tres radicales alquilo C_{1-4} , o un R^8 tomado junto con un átomo de nitrógeno puede formar un radical anilinio y R^6 es como se define anteriormente; y (iii) compuestos de la fórmula $B(R^6)_3$ en la que R^6 es como se define anteriormente.

En los compuestos anteriores, preferentemente R^6 es un radical pentafluorofenilo, y R^5 es un catión trifenilmetilo, Z es un átomo de nitrógeno y R^8 es un radical alquilo C_{1-4} o un R^8 tomado junto con un átomo de nitrógeno forma un radical anilinio (por ejemplo $PhR^8_2NH^+$, que está sustituido con dos radicales R^8 tales como por ejemplo dos radicales alquilo C_{1-4}).

Ejemplos de compuestos capaces de ionizar el catalizador de fosfinimina incluyen los siguientes compuestos: trietilamonio de tetra (fenil) boro, tripropilamonio de tetra (fenil) boro, tri (n-butil) amonio de tetra (fenil) boro, trimetilamonio de tetra (p-tolil) boro, trimetilamonio de tetra (o-tolil) boro, tributilamonio de tetra (pentafluorofenil) boro, tripropilamonio de tetra (o,p-dimetilfenil) boro, tributilamonio de tetra (m,m-dimetilfenil) boro, tributilamonio de tetra (p-trifluorometilfenil) boro, tributilamonio de tetra (pentafluorofenil) boro, tri (n-butil) amonio de tetra (o-tolil) boro, N,N-dimetilanilinio de tetra (fenil) boro, N,N-dietilanilinio de tetra (fenil) boro, N,N-dietilanilinio de tetra (fenil) n-butilboro, N,N-2,4,6-pentametilanilinio de tetra (fenil) boro, di-(isopropil) amonio de tetra (pentafluorofenil) boro, dicitclohexilamonio de tetra (fenil) boro, trifenilfosfonio de tetra (fenil) boro, tri (metilfenil) fosfonio de tetra (fenil) boro, tri (dimetilfenil) fosfonio de tetra (fenil) boro, borato de tropilio tetraquispentafluorofenilo, borato de trifenilmetilio tetraquispentafluorofenilo, benceno (diazonio) borato de tetraquispentafluorofenilo, borato de tropilio feniltrispentafluorofenilo, borato de trifenilmetilio fenil-trispentafluorofenilo, benceno (diazonio) borato de feniltrispentafluorofenilo, borato de tropilio tetraquis (2,3,5,6-tetrafluorofenilo), borato de trifenilmetilio tetraquis (2,3,5,6-tetrafluorofenil), borato de benceno (diazonio) tetraquis (3,4,5-trifluorofenilo), borato de tropilio tetraquis (3,4,5-trifluorofenilo), borato de benceno (diazonio) tetraquis (3,4,5-trifluorofenilo), borato de tropilio tetraquis (1,2,2-trifluoroetenilo), borato de trofenilmetilio tetraquis (1,2,2-trifluoroetenilo), borato de benceno (diazonio) tetraquis (1,2,2-trifluoroetenilo), borato de tropilio tetraquis (2,3,4,5-tetrafluorofenilo), borato de trifenilmetilio tetraquis (2,3,4,5-tetrafluorofenilo), y borato de benceno (diazonio) tetraquis (2,3,4,5-tetrafluorofenilo).

Los activadores disponibles en el mercado que son capaces de ionizar el metal del Grupo 4 del catalizador de sitio único incluyen:

borato de N,N-dimetilaniliotetraquispentafluorofenilo (" $[Me_2NHP][B(C_6F_5)_4]$ "); borato de trifenilmetilio tetraquispentafluorofenilo (" $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ "); y trispentafluorofenil boro.

Los compuestos activadores iónicos se pueden utilizar en cantidades que proporcionan una relación molar de metal de transición del Grupo 4 a boro que es de 1:1 a 1:6.

Opcionalmente, las mezclas de alquilaluminoxanos y activadores iónicos se pueden usar como activadores en el catalizador de polimerización.

Adición del catalizador de sitio único y un cocatalizador al soporte pasivado

La presente invención no está limitada a ningún proceso particular para soportar el catalizador de sitio único o cocatalizador. Los procesos para depositar un complejo catalizador de sitio único y/o un co-catalizador en un soporte son bien conocidos en la técnica (para algunos ejemplos de métodos de soporte catalítico, consulte "Supported Catalysts" de James H. Clark y Duncan J. Macquarrie, publicado en línea el 15 de noviembre de 2002, en la Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Copyright © 2001 por John Wiley & Sons, Inc., para algunos métodos para soportar un catalizador de sitio único véase la patente de Estados Unidos n.º 5.965.677). Por ejemplo, el catalizador de sitio único se puede añadir al soporte pasivado por co-precipitación con el material de soporte. El cocatalizador se puede añadir al soporte pasivado antes y/o después del catalizador de sitio único o junto con el catalizador de sitio único (por ejemplo, un catalizador de fosfinimina se puede mezclar con un cocatalizador en un disolvente o diluyente adecuado y la mezcla añadida al soporte pasivado). Opcionalmente, el cocatalizador se puede añadir a un catalizador de sitio único soportado *in situ* o en su camino hacia el reactor. El catalizador de sitio único y/o cocatalizador se puede suspender o disolver en un diluyente o disolvente adecuado, respectivamente, y después se añade al soporte pasivado. Los disolventes o diluyentes adecuados incluyen hidrocarburos y aceite mineral. El catalizador de sitio único se puede añadir al soporte pasivado sólido, en forma de sólido, solución o suspensión, seguido por la adición del cocatalizador en forma sólida o como solución o suspensión. El cocatalizador se puede añadir al soporte pasivado sólido, en forma de sólido, solución o suspensión, seguido de la adición del catalizador de sitio único en forma sólida o como solución o suspensión. El catalizador de sitio único, el co-catalizador, y el soporte pasivado se pueden mezclar juntos en la presencia o ausencia de un diluyente(s) o un disolvente(s), pero se prefiere el uso de diluyente(s) o disolvente(s).

La carga del catalizador de sitio único sobre el soporte pasivado no está definida específicamente, pero a modo de ejemplo, la carga de un catalizador de fosfinimina sobre un soporte pasivado puede ser de 0,005 a 1,0, o de 0,010 a 0,50, o de 0,015 a 0,40, o de 0,015 a 0,035 mmol de catalizador de fosfinimina por gramo de soporte. En realizaciones adicionales de la invención, la carga de un catalizador de fosfinimina sobre el soporte pasivado puede ser de 0,020 a 0,031 mmol, o de 0,025 a 0,0305 mmol del catalizador de fosfinimina por gramo de soporte.

En realizaciones de la invención, se añadirá un catalizador de fosfinimina al soporte pasivado a fin de dar del 0,01 al 10 % en peso de Ti, o del 0,05 al 5,0 % en peso de Ti, o del 0,05 al 3,0 % en peso de Ti, o del 0,10 al 2,0 % en peso de Ti basado en el peso combinado del catalizador de fosfinimina, el soporte inerte y el cocatalizador.

El catalizador de polimerización de olefina se puede introducir en un sistema reactor de diferentes maneras. El catalizador de polimerización se puede introducir en un reactor en modo en seco utilizando un alimentador de catalizador seco, cuyos ejemplos son bien conocidos en la técnica. Como alternativa, el catalizador de polimerización se puede introducir en un reactor como suspensión en un diluyente adecuado. Los disolventes o diluyentes adecuados son hidrocarburos inertes bien conocidos por los expertos en la técnica y generalmente incluyen compuestos aromáticos, parafinas, y cicloparafinas tales como por ejemplo benceno, tolueno, xileno, ciclohexano, fueloil, isobutano, aceite mineral, y queroseno. Otros ejemplos específicos incluyen hexano, heptano, isopentano y mezclas de los mismos. Se prefieren disolventes que no extraigan cantidades apreciables de catalizador de sitio único (por ejemplo, un catalizador de fosfinimina) o el cocatalizador fuera del soporte inerte. Los componentes catalíticos de polimerización (olefina), que incluyen al menos un catalizador de sitio único, al menos un soporte pasivado y al menos un cocatalizador, se pueden combinar fuera de línea y antes de su adición a una zona de polimerización, o se pueden combinar en su camino hacia una zona de polimerización.

Proceso de polimerización

Los procesos de polimerización de olefinas que son compatibles con la presente invención incluyen procesos de polimerización en fase gaseosa, en fase en suspensión y en fase gaseosa/fase en suspensión combinados, siendo preferidos los procesos en fase gaseosa. Preferentemente, la copolimerización de etileno con una alfa-olefina se lleva a cabo en la fase gaseosa, por ejemplo en al menos un reactor de lecho fluidizado.

Las descripciones detalladas de los procesos de polimerización en suspensión han sido ampliamente presentadas en la bibliografía de patentes. Por ejemplo, en la patente de Estados Unidos n.º 3.248.179 se describe la polimerización en forma de partículas, o un proceso en suspensión donde la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la que el polímero entra en solución. Los procesos en suspensión incluyen los que emplean un reactor de bucle y los que utilizan un único reactor agitado o una pluralidad de reactores agitados en serie, en paralelo o combinaciones de los mismos. Los ejemplos de procesos en suspensión incluyen procesos continuos en bucle o en tanque agitado. Otros ejemplos de procesos en suspensión se describen en la patente de Estados Unidos n.º 4.613.484.

Los procesos en suspensión se llevan a cabo en presencia de un diluyente hidrocarburo tal como un alcano (incluyendo isoalcanos), un compuesto aromático o un cicloalcano. El diluyente también puede ser el comonomero de alfa olefina usado en las copolimerizaciones. Los diluyentes alcanos incluyen propano, butanos, (es decir, butano normal y/o isobutano), pentanos, hexanos, heptanos y octano. Los monómeros pueden ser solubles (o miscibles) con el diluyente, pero el polímero no lo es (en condiciones de polimerización). La temperatura de polimerización preferentemente es de 5 °C a 200 °C, lo más preferentemente inferior a 120 °C y normalmente de 10 °C a 100 °C. La temperatura de reacción se selecciona de modo que se produce un copolímero de etileno en forma de partículas sólidas. La presión de reacción está influida por la elección del diluyente y la temperatura de reacción. Por ejemplo, las presiones pueden variar de 15 a 45 atmósferas (220-660 psi o de 1500 a 4600 kPa) cuando se utiliza isobutano como diluyente (véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos n.º 4.325.849) hasta aproximadamente el doble de eso (es decir, de 30 a 90 atmósferas - 440 a 1300 psi o 3000-9100 kPa) cuando se usa propano (véase la patente de Estados Unidos n.º 5.684.097). La presión en un proceso en suspensión se debe mantener suficientemente alta para mantener al menos parte del monómero de etileno en la fase líquida. La reacción normalmente tiene lugar en un reactor de circuito cerrado con camisa y agitador interno (por ejemplo, un impulsor) y al menos una pata de sedimentación. El catalizador, los monómeros y los diluyentes se alimentan al reactor en forma de líquidos o suspensiones. La suspensión circula por el reactor y la camisa se utiliza para controlar la temperatura del reactor. A través de una serie de válvulas de bajada la suspensión entra en una pata de sedimentación y a continuación se baja la presión para evaporar instantáneamente el diluyente y los monómeros sin reaccionar y recuperar el polímero, generalmente en un ciclón. El diluyente y los monómeros sin reaccionar se recuperan y se reciclan de nuevo al reactor.

Un proceso en fase gaseosa habitualmente se lleva a cabo en un reactor de lecho fluidizado. Los procesos en dicha fase gaseosa se describen ampliamente en la bibliografía (véanse, por ejemplo, patentes de Estados Unidos n.º 4.482.687; 4.543.399; 4.588.790; 5.028.670; 5.317.036; 5.352.749; 5.405.922; 5.436.304; 5.433.471; 5.462.999; 5.616.661 y 5.668.228). En general, un reactor de polimerización en fase gaseosa de lecho fluidizado utiliza un "lecho" de polímero y catalizador que se fluidifica mediante un flujo de monómero y otros componentes opcionales que son al menos parcialmente gaseoso. El calor se genera por la entalpía de polimerización del monómero (y

- comonómero(s) opcional(es)) que fluye a través del lecho. El monómero sin reaccionar y otros componentes gaseosos opcionales salen del lecho fluidizado y se ponen en contacto con un sistema de refrigeración para eliminar este calor. La corriente de gas enfriado, que incluye el monómero, y otros componentes opcionales (tales como líquidos condensables), se vuelve a circular a través de la zona de polimerización, junto con el monómero "tratado"
- 5 para sustituir a la que se polimerizó en el paso anterior. Simultáneamente, el producto de polímero se retira del reactor. Como se apreciará por los expertos en la técnica, la naturaleza "fluidizada" del lecho de polimerización ayuda a distribuir/mezclar de manera uniforme el calor de reacción y por lo tanto minimizar la formación de gradientes de temperatura localizados.
- 10 La presión del reactor en un proceso en fase gaseosa puede variar desde la atmosférica a 600 psig. En otra realización, la presión puede variar desde 100 psig (690 kPa) a 500 psig (3448 kPa). En aún otra realización, la presión puede variar desde 200 psig (1379 kPa) a 400 psig (2759 kPa). En aún otra realización, la presión puede variar desde 250 psig (1724 kPa) a 350 psig (2414 kPa).
- 15 La temperatura del reactor en un proceso en fase gaseosa puede variar de acuerdo con el calor de polimerización como se ha descrito anteriormente. En una realización específica, la temperatura del reactor puede ser de 30 °C a 130 °C. En otra realización específica, la temperatura del reactor puede ser de 60 °C a 120 °C. En aún otra realización específica, la temperatura del reactor puede ser de 70 °C a 110 °C. En todavía otra realización específica, la temperatura de un proceso en fase gaseosa puede ser de 70 °C a 100 °C.
- 20 El proceso de lecho fluidizado descrito anteriormente está bien adaptado para la preparación de polietileno y copolímeros de polietileno. Por lo tanto, los monómeros y comonómeros incluyen etileno y alfa-olefinas C₃₋₁₂ que están sin sustituir o sustituidas con hasta dos radicales hidrocarbilo C₁₋₆; olefinas vinil aromáticas C₈₋₁₂ que están sin sustituir o sustituidas con hasta dos sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo C₁₋₄;
- 25 4; y diolefinas C₄₋₁₂ cíclicas o de cadena lineal que están sin sustituir o sustituidas con un radical hidrocarbilo C₁₋₄. Ejemplos ilustrativos no limitantes de alfa-olefinas que se pueden copolimerizar con etileno incluyen uno o más de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno, estireno, alfa metil estireno, p-t-butil estireno, y olefinas cíclicas de anillo constreñido tales como ciclobuteno, ciclopenteno, dicitopentadien norborneno, norbornenos sustituidos con hidrocarbilo, y norbornenos sustituidos con alqueno (por ejemplo, 5-metilen-2-norborneno y 5-etiliden-2-norborneno, biciclo (2,2,1) hepta-2,5-dieno).
- 30 En una realización, la invención se refiere a un proceso de polimerización que implica la polimerización de uno o más del monómero(s) y comonómero(s), incluyendo etileno solo o en combinación con uno o más comonómero(s) lineal(es) o ramificado(s) que tienen de 3 a 30 átomos de carbono, preferentemente 3-12 átomos de carbono, más preferentemente de 4 a 8 átomos de carbono. El proceso es especialmente adecuado para reacciones de copolimerización que implican la polimerización de etileno en combinación con uno o más de los comonómeros, por ejemplo, las alfa-olefinas: propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, estireno y olefinas cíclicas y policíclicas tales como ciclopenteno, norborneno y ciclohexeno o una combinación de los mismos. Otros comonómeros para su uso con etileno pueden incluir monómeros vinílicos polares, diolefinas tales
- 35 como 1,3-butadieno, 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, norbornadieno, y otros monómeros insaturados que incluyen acetileno y monómeros de aldehído. También se pueden utilizar alfa-olefinas superiores y polienos o macrómeros. Preferentemente el comonómero es una alfa-olefina que tiene de 3 a 15 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono y lo más preferentemente de 4 a 10 átomos de carbono.
- 40 En una realización de la presente invención, se copolimeriza etileno con una alfa-olefina que tiene de 3-10 átomos de carbono y el etileno constituye al menos el 75 % en peso de la alimentación de olefina total que entra en el reactor.
- 45 En una realización de la presente invención, se copolimeriza etileno con una alfa-olefina que tiene de 3-10 átomos de carbono y el etileno constituye al menos el 85 % en peso de la alimentación de olefina total que entra en el reactor.
- 50 En realizaciones de la presente invención, se copolimeriza etileno con propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno.
- 55 En una realización de la presente invención, el etileno se copolimeriza con 1-buteno y el etileno constituye al menos el 75 % en peso (es decir, % en p) de la alimentación de olefina total que entra en el reactor.
- 60 En una realización de la presente invención, el etileno se copolimeriza con 1-hexeno y el etileno constituye al menos el 75 % en peso de la alimentación de olefina total que entra en el reactor.
- 65 En una realización de la presente invención, el etileno se copolimeriza con 1-hexeno y el etileno constituye al menos el 85 % en peso de la alimentación de olefina total que entra en el reactor.
- Los procesos de polimerización en lecho fluidizado en fase gaseosa pueden emplear un lecho de siembra de polímero en el reactor antes de iniciar el proceso de polimerización. La presente invención contempla el uso de un lecho de siembra de polímero que haya sido tratado con un agente antiestático o un agente de captura opcional.

Además, los productos de polímero obtenidos mediante el uso de los catalizadores y procesos de la presente invención se pueden utilizar ellos mismos como materiales de lecho de siembra de polímero.

Opcionalmente, se añaden agentes de captura al proceso de polimerización. La presente invención se puede llevar a cabo en presencia de cualquier agente o agentes de captura adecuados. Los agentes de captura son bien conocidos en la técnica.

En una forma de realización de la invención, los agentes de captura son compuestos de organoaluminio que tienen la fórmula: $Al^3(X^3)_n(X^4)_{3-n}$, en la que (X^3) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; (X^4) se selecciona entre alcóxido o arilóxido, cualquiera de las cuales que tiene de 1 a 20 átomos de carbono aproximadamente; haluro; o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive; o hidrocarbilo aluminosilano que tienen la fórmula: $R^3_2Al^1O(R^3Al^1O)_mAl^1R^3_2$ en la que cada R^3 se selecciona independientemente del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo C_{1-20} y m es de 3 a 50. Algunos agentes de captura preferidos útiles en la presente invención incluyen triisobutilaluminio, trietilaluminio, trimetilaluminio u otros compuestos de trihidrocarbilo aluminio.

El agente de captura se puede utilizar en cualquier cantidad adecuada, pero a modo de ejemplo solamente, puede estar presente en una cantidad para proporcionar una relación molar de $Al:M$ (en la que M es el metal del catalizador de fosfinimina) de 20 a 2000, o de 50 a 1000, o de 100 a 500. En general el agente de captura se añade en el reactor antes del catalizador de polimerización y en ausencia de venenos adicionales y con el tiempo se reduce a 0, o se añade de forma continua.

Opcionalmente, los agentes de captura pueden estar soportados de forma independiente. Por ejemplo, un óxido inorgánico que ha sido tratado con un compuesto de organoaluminio o hidrocarbilo aluminosilano se puede añadir al reactor de polimerización. El método de adición de los compuestos orgánicos de aluminio o hidrocarbilo aluminosilano al soporte no está definido específicamente y se lleva a cabo por procesos bien conocidos en la técnica.

El agente de captura se puede introducir al reactor utilizando cualquier medio adecuado y se puede diluir o disolver en un diluyente o disolvente hidrocarbonado líquido adecuado, respectivamente.

El proceso de polimerización se puede llevar a cabo en presencia de cualquier agente o agentes anti-estáticos adecuados. El uso de agentes anti-estáticos en procesos de polimerización en fase de suspensión o en fase gaseosa es bien conocido en la técnica. Los agentes antiestáticos también son conocidos en la técnica mediante el término "aditivo de continuidad". En general, un "aditivo de continuidad" es una sustancia o una mezcla de sustancias que, cuando están presentes en cantidades apropiadas, pueden reducir, prevenir o mitigar al menos una de incrustaciones, laminaciones, y el nivel estático de un material en el reactor de polimerización.

Algunos ejemplos de aditivos de continuidad son aminas alcoxiladas (también conocidas como alcanolaminas, véase la patente Europea n.º 811.638 y las patentes de Estados Unidos n.º 6.140.432; 6.124.230; 6.114.479 para los ejemplos), sales metálicas de carboxilato (véanse las patentes de Estados Unidos n.º 7.354.880; 6.300.436; 6.306.984; 6.391.819; 6.472.342 y 6.608.153 para los ejemplos), polisulfonas, poliaminas poliméricas y ácidos sulfónicos (véanse las patentes de Estados Unidos n.º 6.562.924; 6.022.935 y 5.283.278 por ejemplo). Otros posibles aditivos de continuidad se describen en la solicitud de patente Europea n.º 107.127, que incluye polioxitilentalquilaminas.

Los ejemplos específicos de aminas alcoxiladas que se pueden usar en la presente invención son Kemamine AS-990™, ARMOSTAT 1800™, y ATMER-163™, que están disponibles en Ciba, Akzo-Nobel o Witco Chemical Company. Otros aditivos de continuidad adecuados incluyen estearato de aluminio y oleato de aluminio. Todavía otros aditivos de continuidad específicos se suministran en el mercado bajo las marcas comerciales OCTASTAT™ y STADIS™. El aditivo de continuidad STADIS se describe en las patentes de Estados Unidos n.º 7.476.715; 6.562.924 y 5.026.795 y está disponible en Ocel Starreon. STADIS generalmente comprende un copolímero de polisulfona, una amina polimérica y un ácido sulfónico soluble en aceite.

En una realización de la invención, se añade un aditivo de continuidad directamente al catalizador soportado. La cantidad de aditivo de continuidad añadido a un catalizador dependerá de una serie de factores tales como el tipo de aditivo de continuidad y el tipo de catalizador de polimerización (y el tipo de soporte). En consecuencia, la cantidad de aditivo de continuidad que se utiliza no está definida específicamente, pero puede ser de 0 (por ejemplo, opcionalmente) hasta 150.000 partes por millón (ppm) basado en el peso del catalizador soportado. Como alternativa, la cantidad de aditivo de continuidad añadido a un catalizador puede ser del 0,2 al 10 por ciento en peso basado en el peso total del sistema catalítico. A modo de ejemplo solamente, se usa de 10.000 a 30.000 ppm de un aditivo de continuidad STADIS cuando se combina con un catalizador de polimerización soportado.

En otra realización, el agente antiestático se puede añadir directamente al reactor y separado del catalizador de polimerización. La cantidad total de aditivo o aditivos de continuidad presente en el reactor generalmente no excederá de 250 o 200, o 150, o 125, o 100, o 90, o 80, o 70 o 60, o 50, o 40, o 30, o 20 o 10 ppm (partes por millón en peso de polímero que se produce) y/o la cantidad de aditivo de continuidad será cero, o mayor que 1, o 3, o 5, o 7, o 10, o 12, o 14, o 15, o 17, o 20 ppm basado en el peso del polímero que se produce (por lo general expresadas

como libras o kilogramos por unidad de tiempo). Cualquiera de estos límites inferiores se puede combinar con cualquier límite superior. Estas cantidades de aditivo de continuidad contemplan uno, dos, tres, cuatro o más aditivos de continuidad. La cantidad total de uno o dos o más aditivos de continuidad en el reactor se entiende que es aditiva y cuando la cantidad total se pueda describir como se desvela inmediatamente más arriba. El aditivo de continuidad se puede añadir directamente al reactor a través de una línea de alimentación dedicada, y/o añadir a cualquier corriente de alimentación conveniente, incluyendo la corriente de alimentación de etileno, la corriente de alimentación de comonomero, la línea de alimentación de catalizador, o la línea de reciclaje. Si se utiliza más de un aditivo de continuidad, cada uno de ellos se puede añadir al reactor como corrientes de alimentación separadas, o como cualquier combinación de corrientes o mezclas de alimentación separadas. La manera en la que se añaden los aditivos de continuidad en el reactor no es importante, a condición de que el aditivo(s) se disperse bien dentro del lecho fluidizado, y que sus velocidades de alimentación (o concentraciones) se regulen de manera que proporcionen niveles mínimos de ensuciamiento y/o de estáticos. A partir de la productividad del catalizador es bastante rutinario cómo determinar la velocidad de alimentación del agente antiestático en el reactor basándose en la velocidad de alimentación del catalizador.

En otra realización de la invención, el aditivo de continuidad (por ejemplo, agente antiestático) se puede añadir directamente al reactor y separado del catalizador de polimerización, así como añadir directamente al catalizador soportado.

Polímero

Las composiciones de polímero preparadas en la presente invención más preferentemente son copolímeros de etileno y una alfa olefina seleccionada entre 1-butenio, 1-hexeno y 1-octeno.

La composición de copolímero comprenderá al menos el 75 % en peso de unidades de etileno, o al menos el 80 % en peso de unidades de etileno, o al menos el 85 % en peso de unidades de etileno, siendo el resto una unidad de alfa-olefina, basado en el peso de la composición de copolímero.

Las propiedades del polímero tales como el peso molecular medio (por ejemplo, M_w , M_n y M_z), la distribución del peso molecular (es decir, M_w/M_n), la densidad, los índices de fusión (por ejemplo, I_2 , I_5 , I_{21} , I_{10}), las relaciones del índice de fusión o del índice de flujo fundido (por ejemplo, I_{21}/I_2 , I_2/I_5), el índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI), el perfil TREF, y el perfil de distribución de comonomero tal como se definen estos términos más abajo y en, por ejemplo, la Solicitud de CA pendiente de tramitación n.º 2.734.167 (del mismo solicitante) no se definen específicamente, pero a modo de ejemplo solamente, las composiciones poliméricas preparadas usando la presente invención, pueden tener una densidad de 0,910 g/cc a 0,93 g/cc, un índice de fusión de 0,5 a 10,0 g/10 min, una relación de flujo fundido (I_{21}/I_2) de 14 a 20, un peso molecular promedio en peso de 60.000 a 200.000, un perfil de TREF unimodal o bimodal, y un CDBI superior al 55 %.

Índice de amplitud de la distribución de la composición, CDBI

Los términos "homogéneo" o "polímero ramificado homogéneamente" definen polietileno homogéneamente ramificado que tiene una distribución de composición relativamente estrecha, como se indica por un índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI) relativamente alto. Es decir, el comonomero está distribuido al azar dentro de una cadena de polímero dada y sustancialmente todas las cadenas de polímero tienen la misma relación de etileno/comonomero. La distribución de la composición de un polímero se puede caracterizar por el índice de distribución de cadena corta (SCDI) o el índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI). La definición del índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI) se puede encontrar en la patente de Estados Unidos n.º 5.206.075 y la publicación PCT WO 93/03093. El CDBI se determina convenientemente utilizando técnicas que aíslan fracciones de polímero en función de su solubilidad (y por tanto de su contenido de comonomero). Por ejemplo, se pueden emplear el fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) como se describe por Wild et al. J. Poli. Sci., Poli. Phys. Ed. Vol. 20, 1982, P441 o en la patente de Estados Unidos n.º 4.798.081. A partir de la fracción en peso frente a la curva de distribución de la composición, se determina el CDBI estableciendo el porcentaje en peso de una muestra de copolímero que tiene un contenido de comonomero dentro del 50 % del contenido medio de comonomero en cada lado de la mediana.

Perfil de distribución del comonomero

El copolímero tendrá un perfil de distribución de comonomero plano tal como se mide usando cromatografía de permeación de gel con detección por infrarrojos de transformada de Fourier (GPC-FTIR) o el copolímero tendrá un perfil de distribución del comonomero negativo (es decir, "normal") como se mide utilizando GPC-FTIR, o el copolímero tendrá un perfil de distribución de comonomero inverso (es decir, "invertido") o parcialmente inverso como se mide usando GPC-FTIR. Si la incorporación de comonomero disminuye con el peso molecular, tal como se mide mediante GPC-FTIR, la distribución se describe como "normal" o "negativa". Si la incorporación de comonomero es aproximadamente constante con el peso molecular, como se mide usando GPC-FTIR, la distribución de comonomero se describe como "plana". Los términos "distribución del comonomero invertida" y "distribución del comonomero parcialmente invertida" significan que en los datos de GPC-FTIR obtenidos para el

copolímero, hay uno o más componentes de pesos moleculares superiores que tienen una mayor incorporación de comonomero que en uno o más segmentos de menor peso molecular. Si la incorporación de comonomero aumenta con el peso molecular, la distribución se describe como "invertida". Cuando la incorporación de comonomero aumenta al aumentar el peso molecular y a continuación disminuye, la distribución de comonomero se describe como "parcialmente invertida".

Ejemplos

Se determinaron M_n , M_w y M_z (g/mol) por cromatografía de permeación de gel a alta temperatura con detección del índice de refracción diferencial usando calibración universal (por ejemplo, ASTM D 6474-99). La distribución de peso molecular (MWD) es el peso molecular promedio en peso dividido por el peso molecular promedio en número, M_w/M_n .

Se utilizó GPC de alta temperatura equipado con un detector FTIR en línea (GPC-FTIR) para medir el contenido de comonomero en función del peso molecular.

La frecuencia de ramificación de cadena corta (SCB por 1000 átomos de carbono) y por lo tanto el contenido de comonomero (en porcentaje en peso) de las muestras de copolímero se determinó por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) como para el método ASTM D6645-01. Para las mediciones se utilizó un espectrofotómetro Thermo Nicolet-750 Magna-IR equipado con la versión 7.2a del *software* OMNIC.

Los índices de fusión, I_2 , I_5 e I_{21} para la composición de polietileno se midieron de acuerdo con la norma ASTM D1238 (cuando se realiza a 190 °C, con un peso de 2,16 kg, 5 kg y 21 kg, respectivamente).

La densidad de la composición de polietileno (g/cm³) se midió de acuerdo con la norma ASTM D792.

Para determinar el CDBI, primero se genera una curva de distribución de la solubilidad para la composición de polietileno. Esto se consigue usando los datos adquiridos a partir de la técnica TREF. Esta curva de distribución de la solubilidad es una gráfica de la fracción en peso del copolímero que se solubiliza en función de la temperatura. Esto se convierte en una curva de distribución acumulativa de la fracción en peso frente al contenido de comonomero, de la que se determina el CDBI estableciendo el porcentaje en peso de una muestra de copolímero que tiene un contenido de comonomero dentro del 50 % del contenido de comonomero de la mediana a cada lado de la mediana (véase patente de Estados Unidos n.º 5.376.439).

El método de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura específica (TREF) se usa en el presente documento fue como sigue. Las muestras de polímero (50 a 150 mg) se introdujeron en la vasija del reactor de una unidad de cristalización-TREF (Polimer ChAR™). La vasija del reactor se llenó con 20 a 40 ml de 1,2,4-triclorobenceno (TCB), y se calienta a la temperatura de disolución deseada (por ejemplo, 150 °C) durante 1 a 3 horas. A continuación, la solución (0,5 a 1,5 ml) se cargó en la columna de TREF llena de perlas de acero inoxidable. Después del equilibrado a una temperatura de estabilización dada (por ejemplo, 110 °C) durante 30 a 45 minutos, la solución de polímero se dejó cristalizar con una caída de temperatura desde la temperatura de estabilización a 30 °C (0,1 o 0,2 °C/minuto). Después de equilibrar a 30 °C durante 30 minutos, la muestra cristalizada se eluyó con TCB (0,5 o 0,75 ml/minuto) con un gradiente de temperatura de 30 °C a la temperatura de estabilización (0,25 o 1,0 °C/minuto). La columna de TREF se limpia al final del ciclo durante 30 minutos a la temperatura de disolución. Los datos se procesaron utilizando el *software* Polimer Char, una hoja de cálculo Excel y el *software* TREF desarrollado internamente.

Síntesis de catalizador

Determinación del Al total en soluciones de MAO por valoración por retroceso del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) con ZnO₄: La cantidad de MAO residual en los filtrados de tolueno se determinó mediante tratamiento de una solución hidrolizada y tamponada (pH 6-7) que contiene la cantidad desconocida de Al con una cantidad conocida de EDTA seguido por valoración por retroceso del exceso de EDTA con una cantidad conocida de ZnSO₄ de acuerdo con los siguientes procedimientos. A) Determinación del contenido desconocido de Al a partir de MAO en filtrados: En una campana, se añadió cuidadosamente una parte alícuota de la solución de MAO (~2 ml) a un vial que contiene H₂SO₄ 0,25 M desgasificado (50 ml) y ciclohexano (25 ml) con agitación. A continuación, la mezcla se agitó durante al menos 1 h y hasta que la capa acuosa era clara y libre de sólidos. Una alícuota de la solución acuosa de H₂SO₄ (que contiene entre 0,10-0,15 mmol de Al) y llevada hasta un peso total de 5 g por adición de la solución de H₂SO₄ 0,25 M) se trató a continuación con 21 ml de una solución de EDTA 0,01 M. A la muestra se le añadieron 10 ml de un tampón de neutralización (preparado disolviendo 136,9 g de trihidrato de acetato de sodio, 45 g de lentejas de hidróxido de sodio, y 80 ml de ácido acético glacial (100 %) en agua desionizada y se diluyó a 1 l) y la solución resultante se calentó a ebullición y se mantuvo durante 5 minutos. Después de enfriar en un baño de hielo, la muestra se diluyó con 60 ml de *i*-PrOH al 45 % en v/v (solución acuosa en agua desionizada). A la muestra se le añadió una solución de indicador de ditizona (recién preparada disolviendo aproximadamente 0,04 g difeniltiocarbazona en aproximadamente 15 ml de acetona) gota a gota mediante una pipeta Pasteur hasta que la transmitancia de la solución alcanzó aproximadamente el 55 % (Colorímetro Brinkman PC800; transmitancia

ajustada al 100 % con agua desionizada). A continuación, el EDTA residual en la muestra se valoró con una solución de ZnSO_4 0,015 M (Metrohm Modelo 702 SM Titrino Titroprocessor; incrementos de 0,05 ml; 10 ml/min; 20 ml de adición total) y se volvió a calcular la cantidad de complejo 1:1 EDTA: Al^{3+} . B) Preparación y normalización de la solución de EDTA: Se preparó una solución de EDTA 0,01 M por dilución de 100 ml de solución de EDTA 0,1 M hasta 1 l con agua desionizada. Se preparó una solución básica de $[\text{Mg}^{2+}]$ conocida por dilución de 5,0 ml de 1000 mg/l de solución patrón de Mg con 40 ml de agua desionizada y la adición de 1 ml de solución de hidróxido de amonio concentrado y la adición gota a gota de solución indicadora de Eriocromo Negro-T (preparada disolviendo 0,2 g de eriocromo Negro-T en 5 ml de etanol y 15 ml de trietanolamina) para ajustar la transmitancia (colorímetro Brinkman PC800) a menos del 20 %. La solución se valora con una solución de EDTA 0,01 M (incrementos de 0,10 ml; 25 ml/min; cambio de color del punto final de rosa a azul). C) Preparación y normalización de solución ZnSO_4 : Se preparó una solución de ZnSO_4 0,015 M disolviendo 4,4 g de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 1 l de agua desionizada. A una alícuota de 10 ml de la solución de EDTA normalizada se le añadió 10 ml de un tampón de neutralización (preparado disolviendo 136,9 g de trihidrato de acetato de sodio, 45 g de lentejas de hidróxido de sodio, y 80 ml de ácido acético glacial (100 %) en 1 l de agua desionizada), y 60 ml de *i*-PrOH al 45 % en v/v (solución acuosa en agua desionizada). A continuación se añadió gota a gota una solución de indicador de ditzona (recién preparada disolviendo aproximadamente 0,04 g de difeniltiocarbazona en aproximadamente 15 ml de acetona) mediante una pipeta Pasteur hasta que la transmitancia de la solución alcanzó aproximadamente el 55 % (colorímetro Brinkman PC800; transmitancia ajustada al 100 % con agua desionizada). A continuación, la solución se valora con una solución de ZnSO_4 0,015 M (Metrohm Modelo 702 SM Titrino Titroprocessor; 0,10 ml; incrementos de 25 ml/min; 20 ml de adición total; cambio de color del punto final de marrón a rosa).

Catalizador de la invención 1 (Preparación del catalizador, Soporte pasivado): Sílice Raw Sylopol 2408 (Grace Davison) se deshidrató calentando la sílice bajo una corriente de nitrógeno (~0,4 litros patrón por minuto) desde temperatura ambiente a 600 °C durante 8 horas (velocidad de gradiente de ~1,2 °C/min), manteniendo a 600 °C durante 4 horas, y a continuación volviendo a enfriar a temperatura ambiente bajo corriente de nitrógeno. A una suspensión de la sílice calcinada (4,002 g) en heptano anhidro (10 ml) se le añadió una solución de AlEt_3 (TEAL) en hexano (0,982 g de una solución del 25 % en peso, 2,2 mmol) gota a gota mediante una jeringa con agitación mecánica por encima y la suspensión resultante se agitó durante 30 minutos. A continuación, se añadió una solución en heptano de butiletilmagnesio (2,782 g de solución al 20 % en peso, 5,0 mmol) gota a gota mediante una jeringa y la suspensión se agitó durante 2 horas. A continuación se añadió una solución de cloruro de *terc*-butilo (0,942 g, 10,2 mmol) en heptano anhidro (10 ml) gota a gota y la suspensión se agitó durante 2 horas más. A continuación, la suspensión se filtró a través de una frita de poro medio y a continuación el sólido se lavó con pentano (2 x 10 ml cada porción) y se secó bajo vacío (a <400 mTorr). Una solución en tolueno de metilaluminoxano (Albermarle 1,405 g al 10 % en peso de MAO) se añadió a una suspensión en tolueno (2 ml) del soporte seco (0,506 g) y la suspensión resultante se agitó durante 2 horas. A continuación, la suspensión se filtró a través de una frita de poro medio y el sólido se lavó con tolueno (2 x 1 ml cada porción) y se secó bajo vacío (a <400 mTorr). Se determinó que los filtrados combinados de tolueno (1,412 g) tenían el 0,54 % en peso de Al resultante del MAO que correspondía al 88 % molar del MAO captada por el soporte y el 9,0 % en peso de Al del MAO sobre el soporte final. Una solución en tolueno de $[\text{1,2-(}n\text{-Pr-C}_6\text{F}_5\text{)Cp}](\text{fBu}_3\text{PN})\text{TiCl}_2$ (9 mg en 0,9 ml) se añadió a una suspensión en tolueno (2 ml) del soporte seco tratado con MAO (0,506 g) y la suspensión resultante se agitó durante 2 horas. A continuación, la suspensión se filtró a través de una frita de poro medio y el sólido se lavó con tolueno (3 ml), pentano (2 x 3 ml cada), y se secó bajo vacío (a <400 mTorr).

Los datos de composición del catalizador se dan en las Tablas 1-3.

Catalizadores de la invención 2 a 7 y 10 a 14 (Preparación del catalizador, Soporte pasivado): Los catalizadores 2-7 y 10-14 se prepararon de acuerdo a los métodos utilizados anteriormente con variación de la identidad y las cantidades del compuesto de organoaluminio y las cantidades de butiletilmagnesio y cloruro de *terc*-butilo. Para los catalizadores 2-7, también se llevaron a cabo tratamientos de los soportes con MAO y el cálculo del % en peso de Al resultante del MAO sobre el soporte de acuerdo con los métodos proporcionados anteriormente. Para los datos de composición del catalizador, consulte las Tablas 1-3. Para los catalizadores 10-14, las cantidades de MAO se ajustaron a la relación deseada y no se llevaron a cabo mediciones del Al residual resultante del MAO en filtrados. Las cantidades de MAO utilizadas pueden variar. Para los datos de composición del catalizador, véase la Tabla 3.

Catalizador de la invención 8 (Preparación del catalizador, Soporte pasivado): A una suspensión de la sílice Sylopol 2408 calcinada (40,00 g) en heptano anhidro (300 ml) se le añadió una solución de AlEt_3 en hexano (7,764 g de solución al 25 % en peso, 17,0 mmol) gota a gota mediante una jeringa con agitación mecánica por encima y la suspensión resultante se agitó durante 30 minutos. A continuación, se añadió una solución en heptano de butiletilmagnesio (26,698 g de solución al 20 % en peso, 48,33 mmol) gota a gota mediante una jeringa y la suspensión se agitó durante 2 horas. A continuación se añadió una solución de cloruro de *terc*-butilo (8,895 g, 97,06 mmol) en heptano anhidro (50 ml) gota a gota y la suspensión se agitó durante 2 horas más. La suspensión se filtró a través de una frita de poro medio y a continuación el sólido se lavó con pentano (2 x 150 ml cada porción) y se secó bajo vacío (a <400 mTorr). Una solución en tolueno de metilaluminoxano (Albermarle 65,650 g al 10 % en peso de MAO) se añadió a una suspensión en tolueno (300 ml) del soporte seco (46,282 g) y la suspensión resultante se agitó con agitación mecánica por encima durante 1 hora. A continuación se añadió una solución en tolueno (30 ml) de $[\text{1,2-(}n\text{-Pr-C}_6\text{F}_5\text{)Cp}](\text{fBu}_3\text{PN})\text{TiCl}_2$ (0,972 g) y la suspensión se agitó durante 2 horas más. A continuación, la

suspensión se filtró a través de una frita de poro medio y el sólido se lavó con tolueno (150 ml), pentano (2 x 150 ml) y se secó bajo vacío (a <400 mTorr). Para los datos de composición del catalizador, véanse las Tablas 1-3.

5 Catalizador de la invención 9 (Preparación del catalizador, Soporte pasivado): A una suspensión de la sílice Sylopol 2408 calcinada (109,6 g) en heptano anhidro (1 l) se le añadió una solución de AlEt_3 en hexano (21,29 g de solución al 25 % en peso, 46,62 mmol) gota a gota mediante una jeringa con agitación mecánica por encima y la suspensión resultante se agitó durante 30 minutos. La suspensión se filtró a través de una frita de poro medio y a continuación el sólido se lavó con pentano (2 x 150 ml cada porción) y se secó bajo vacío (a <400 mTorr). A una suspensión del soporte tratado con AlEt_3 (113,565 g) en heptano anhidro (500 ml) se le añadió una solución en heptano de butiletilmagnesio (75,795 g de una solución al 20 % en peso, 137,21 mmol) y a continuación se añadió gota a gota mediante una jeringa y la suspensión se agitó durante 2 horas. A continuación se añadió una solución de cloruro de *tert*-butilo (25,504 g, 275,51 mmol) en heptano anhidro (100 ml) gota a gota y la suspensión se agitó durante 2 horas más. La suspensión se filtró a través de una frita de poro medio y a continuación el sólido se lavó con pentano (2 x 400 ml cada porción) y se secó bajo vacío (a <400 mTorr). Una solución en tolueno de metilaluminoxano (Albermarle 129,264 g al 10 % en peso de MAO) se añadió a una suspensión en tolueno (300 ml) del soporte seco (67,916 g) y la suspensión resultante se agitó con agitación mecánica por encima durante 1 hora. A continuación se añadió una solución en tolueno (50 ml) de $[1,2-(n\text{-Pr-C}_6\text{F}_5)\text{Cp}](t\text{-Bu}_3\text{PN})\text{TiCl}_2$ (1,486 g) y la suspensión se agitó durante 2 horas más. A continuación, la suspensión se filtró a través de una frita de poro medio y el sólido se lavó con tolueno (150 ml), pentano (2 x 200 ml) y se secó bajo vacío (a <400 mTorr). Los datos de composición del catalizador se dan en las Tablas 1-3.

25 Catalizador comparativo 1 (Preparación comparativa de catalizador, Soporte no pasivado, Tratamiento solamente con TEAL): A una suspensión de la sílice Sylopol 2408 calcinada (160,0 g) en heptano anhidro (1 l) se le añadió una solución de AlEt_3 en hexano (31,068 g de solución al 25 % en peso, 68,0 mmol) gota a gota mediante una jeringa con agitación mecánica por encima y la suspensión resultante se agitó durante 30 minutos. La suspensión se filtró a través de una frita de poro medio y a continuación el sólido se lavó con pentano (2 x 150 ml cada porción) y se secó bajo vacío (a <400 mTorr). Una solución en tolueno de metilaluminoxano (Albermarle 101,81 g al 10 % en peso de MAO) se añadió a una suspensión en tolueno (300 ml) del soporte seco (50,00 g) y la suspensión resultante se agitó con agitación mecánica por encima durante 1 hora. A continuación se añadió una solución en tolueno (30 ml) de $[1,2-(n\text{-Pr-C}_6\text{F}_5)\text{Cp}](t\text{-Bu}_3\text{PN})\text{TiCl}_2$ (1,172 g) y la suspensión se agitó durante 2 horas más. A continuación, la suspensión se filtró a través de una frita de poro medio y el sólido se lavó con tolueno (150 ml), pentano (2 x 150 ml) y se secó bajo vacío (a <400 mTorr). Los datos de composición del catalizador se dan en las Tablas 1-3.

35 Catalizador comparativo 2 (Preparación comparativa de catalizador, Soporte no pasivado): Sílice calcinada (388,2 g; Grace Davison Sylopol 2408) se suspendió en 1,4 l de tolueno anhidro. Una solución en tolueno de metilaluminoxano (1086,67 g; 10 % en peso de MAO; Albermarle) se añadió a la suspensión con agitación durante 20 minutos. La suspensión se agitó durante 1 hora más y se añadió una solución en tolueno de $[(1,2-n\text{-Pr-C}_6\text{F}_5)\text{Cp}](t\text{-Bu}_3\text{PN})\text{TiCl}_2$ (9,158 g) y la suspensión se agitó durante 2 horas más. A continuación, la suspensión se filtró y el sólido se lavó posteriormente con tolueno (500 ml) y después con pentano (500 ml) con aislamiento por filtración después de cada etapa de lavado. El catalizador soportado a continuación se secó a vacío hasta un peso constante y una presión de <400 mTorr. Los datos de composición del catalizador se dan en la Tabla 3.

Tabla 1

Deposición de organoaluminio (AlR_2X) y MgCl_2 - Pasivación del soporte											
Catalizador n.º	Sílice (g)	Compuesto de organoaluminio (AlR_2X)	mmol de AlR_2X añadido	mmol AlR_2X /g de sílice	mmol BuEtMg añadido	BuEtMg mmol/g de sílice	mmol tBuCl añadido	Cantidad de RAIX en el soporte (g)	Cantidad de MgCl_2 en el soporte (g)	% en peso de RAIX en el soporte final	% en peso de MgCl_2 en el soporte final
1	4,002	AlEt_3 (25 % en peso en hexano)	2,15	0,54	5,04	1,26	10,18	0,181	0,479	3,9 %	10,3 %
2	4,001	$(\text{iBu})_2\text{AlOAl}(\text{iBu})_2$ (20 % en peso en hexano)	2,14	0,53	5,03	1,26	10,20	0,514	0,479	10,3 %	9,6 %
3	4,001	Et_2AlOEt (25 % en peso en heptano)	2,14	0,53	5,03	1,26	10,15	0,214	0,479	4,6 %	10,2 %
4	8,003	AlEt_3 (25 % en peso en hexano)	3,40	0,43	4,60	0,58	9,21	0,286	0,438	3,3 %	5,0 %
5	8,002	AlEt_3 (25 % en peso en hexano)	3,39	0,42	9,71	1,21	19,49	0,285	0,925	3,1 %	10,0 %
6		AlEt_3 (25 % en peso en hexano)	3,40	0,42	15,43	1,93	30,83	0,286	1,469	2,9 %	15,1 %
7	8,002	AlEt_3 (25 % en peso en hexano)	17,00	0,43	48,33	1,21	97,06	2,43	4,602	3,1 %	10,0 %
8	40,00	AlEt_3 (25 % en peso en hexano)	46,62	0,43	137,21	1,25	275,5	2,51	13,064	3,1 %	10,3 %
9	109,6	AlEt_3 (25 % en peso en hexano)	68,04	0,43	-	-	-	-	-	3,5 %	-
Comp. 1	160,0	AlEt_3 (25 % en peso en hexano)									

Tabla 2

Tratamiento de soporte de sílice con MAO/% en peso de Al resultante del MAO sobre el soporte				
Catalizador n.º	Cantidad de soporte utilizado para el tratamiento del MAO (g)	Cantidad de solución al 10 % de MAO utilizado (g)	% de MAO captado por el soporte	Al resultante del MAO sobre soporte final (% en peso)
1	0,506	1,405	88 %	9,0 %
2	0,501	1,404	72 %	7,6 %
3	0,500	1,400	85 %	8,7 %
4	2,001	5,547	85 %	8,6 %
5	2,007	5,549	71 %	7,5 %
6	2,006	3,387	97 %	6,3 %
7	2,001	5,549	71 %	7,4 %
8	46,282	65,65	Asumido > 95 %	5,7 %
9	67,916	129,264	Asumido > 95 %	7,3 %
Comp. 1	50,000	101,808	Asumido > 95 %	7,7 %

Tabla 3

Composiciones de catalizador								
Catalizador n.º	AIRX (% en peso de catalizador)	MgCl ₂ (% en peso en el catalizador)	MAO (% en peso de catalizador)	Al resultante del MAO (% en peso en el catalizador)	Ti (% en peso en el catalizador)	MAO/Ti	Carga de Ti (Ti mmol/g cat.)	Carga de Ti (mmol de Ti/g de sílice)
1	3,1	8,1	18,9	8,8	0,146	105	0,0305	0,021
2	8,4	7,9	16,1	7,5	0,146	91	0,0305	0,020
3	3,6	8,2	18,3	8,5	0,146	103	0,0305	0,021
4	2,6	4,0	18,1	8,4	0,144	104	0,0301	0,022
5	2,5	8,3	15,9	7,4	0,144	91	0,0301	0,022
6	2,6	8,5	13,3	6,2	0,144	76	0,0301	0,022
7	2,4	12,4	15,7	7,3	0,144	90	0,0301	0,020
8	2,7	8,6	12,2	5,7	0,142	70	0,0297	0,022
9	2,9	8,5	15,7	7,3	0,142	90	0,0297	0,021
10 ¹	2,7	8,6	12,4	5,8	0,144	71	0,0301	0,022
11 ¹	2,8	9,0	8,7	4,1	0,143	50	0,0299	0,023
12 ¹	2,9	9,3	5,3	2,5	0,144	30	0,0300	0,024
13 ¹	3,0	9,7	1,8	0,8	0,143	10	0,0299	0,025
14 ²	3,8	10,1	-	-	0,147	-	0,0307	0,0259
Comp. 1	2,9	-	16,6	7,7	0,150	90	0,0314	0,025
Comp. 2	-	-	21,3	9,9	0,146	120	0,0305	0,023

Nota 1: El soporte del catalizador n.º 5 se utilizó para preparar estos catalizadores con diferentes cantidades de MAO.

Nota 2: El soporte de catalizador n.º 1 se usó para preparar este catalizador sin MAO añadido.

5 Polimerización

- Copolimerización de etileno/1-hexeno:** Se llevaron a cabo experimentos de copolimerización de etileno/1-hexeno en un reactor autoclave agitado a escala de banco de 2 l en una operación en fase gaseosa a 90 °C durante 60 minutos a una presión de funcionamiento total de 200 psig (13,8 x 10⁵ Pag). En la Tabla 4 se presentan los datos para estas operaciones de polimerización. El reactor se cargó con NaCl granular seco (160 g; pre-secado en un horno a 160 °C), se calentó a 100 °C, se purgó con nitrógeno (4 ciclos) y etileno (1 ciclo). El reactor se enfrió a 90 °C y se inyectó aproximadamente 0,6 ml de una solución al 25 % de triisobutilaluminio (TIBAL) en heptano en el reactor. Este material actúa como agente de captura de impurezas para ayudar en la purificación de las superficies internas del reactor y el NaCl se utiliza como lecho de siembra. Se añadió una porción de 2 ml de 1-hexeno purificado al reactor y a continuación, el reactor se presurizó a 150 psig (10,3 x 10⁵ Pag) con etileno. El catalizador (20-30 mg) se cargó en un tubo de inyección en condiciones anaeróbicas en una campana y a continuación se conectó al proceso del reactor. El catalizador se inyectó en el reactor con 200 psig (13,8 x 10⁵ Pag) de etileno para iniciar la polimerización y la presión del reactor se mantuvo a 200 psig (13,8 x 10⁵ Pag) con etileno durante todo el experimento. La polimerización se terminó mediante ventilación del reactor y enfriamiento a temperatura ambiente. Las polimerizaciones de la invención son los ciclos 1-14 que emplean los catalizadores de la invención 1-14, respectivamente. Las polimerizaciones comparativas es el ciclo 15 que emplea catalizador comparativo 1 y la polimerización son los ciclos 16-24 que emplean catalizador comparativo 2.

Copolimerización de etileno/1-hexeno con adición continua de 1-hexeno e hidrógeno: Se llevaron a cabo experimentos de copolimerización de etileno/1-hexeno en un reactor autoclave agitado a escala de banco de 2 l en la operación en fase gaseosa a 80 °C durante 60 minutos a una presión total de trabajo de 294 psig (20,3 x 10⁵ Pag). En la Tabla 5 se presentan los datos para estas operaciones de polimerización. En la Tabla 6 se presentan los datos para los copolímeros obtenidos. Durante los procesos de acondicionado y configuración del reactor, se inyectó aproximadamente 0,6 ml de una solución al 25 % de triisobutilaluminio (TIBAL) en heptano en el reactor. Este material actúa como agente de captura de impurezas para ayudar en la purificación de las superficies internas del reactor y se utilizan 100 g de perlas de polietileno de alta densidad como lecho de siembra. La presión parcial de etileno se mantuvo al 60 % molar en el reactor. La presión parcial de 1-hexeno se mantuvo al 1 % molar. El flujo de hidrógeno se ajustó al flujo de etileno tal que la presión parcial se mantuvo a aproximadamente el 0,2 % molar y el resto de la mezcla del reactor (aproximadamente el 38,8 % molar) era nitrógeno. El catalizador (35 a 40 mg) se cargó en un tubo de inyección en condiciones anaeróbicas en una campana y a continuación se conectó al proceso del reactor. Una parte del nitrógeno usado para formar la composición de gas del reactor se utiliza para empujar el catalizador en el reactor e iniciar la polimerización. La polimerización se terminó ventilando el reactor y enfriando a temperatura ambiente. Las polimerizaciones de la invención son los ciclos 25-27 que emplean los catalizadores de la invención 1-3, respectivamente. La polimerización comparada es el ciclo 28 que emplea catalizador comparativo 2.

Tabla 4

Copolimerización de etileno/1-hexeno ³					
N.º de ciclos de polimerización	Catalizador n.º	MgCl ₂ (% en peso en el catalizador)	Al resultante del MAO (% en peso de catalizador)	Productividad (g de PE/g de cat.)	Actividad (kg de PE/((mmol Ti) [C2] (h))
1	1	8,2	8,8	2430	158
2	2	7,9	7,5	3128	203
3	3	8,2	8,5	3451	374
4	4	4,0	8,4	3021	200
5	5	8,2	7,4	3202	212
6	6	8,5	6,2	2718	180
7	7	12,4	7,3	2643	175
8	8	8,6	5,7	6243	413
9	9	8,5	7,3	3700	244
10	10	8,6	5,8	6008	397
11	11	9,0	4,1	5538	366
12	12	9,3	2,5	1652	109
13	13	9,7	0,8	1583	105
14	14	10,1	-	46	3
15	Comp. 1	-	7,7	2147	136
16-24 (Promedio de 9 ciclos)	Comp. 2	-	9,7	3610 ± 744 (Desv. Tip.)	-241

Nota 3: 2 ml de pre-carga de 1-hexeno; presión total de rxn (psig) fue de 200 psig (13,8 x 10⁵ Pag); la temperatura de rxn era de 90 °C

Tabla 5

Copolimerización etileno/1-hexeno con adición continua de 1-hexeno y H ₂ .*							
N.º de ciclos de polimerización	Catalizador n.º	Compuesto de organoaluminio (AIR ₂ X)	MgCl ₂ (% en peso en el catalizador)	MAO/Ti (relación molar)	Contenido de MAO en el catalizador (% en peso)	Productividad (g de PE/g de cat.)	Actividad (kg PE/((mmol Ti) [C2] (h))
25	1	AlEt ₃	8,2	105	8,8	1983	147
26	2	(iBu) ₂ AlOAl(iBu) ₂	7,9	91	7,5	1874	139
27	3	Et ₂ AlOEt	8,2	103	8,5	1379	102
28	Comp. 2	-	-	120	9,9	2131	161

Nota 4: adición continua de 1-hexeno al 1 % molar; adición continua de hidrógeno al 0,2 % molar; la presión total de rxn (psig) era de 294 psig de catalizador; la temperatura de rxn era de 8080 °C; la productividad es en gramos de polímero por gramo de catalizador de polimerización

Tabla 6
Propiedades del polímero

N.º de ciclos de polimerización	Catalizador n.º	Índice de fusión, I_2	Índice de flujo, I_2/I_5	Relación del índice de fluidez, I_2/I_2	Densidad (g/cc)	Densidad aparente (g/ml)	M_n	M_w	M_w/M_n	% en peso de 1-hexeno	CDBI- (50)
25	1	0.76	12.9	17.0	0.9208	0.393	59996	115592	1.93	4.6	70.5
26	2	0.51	9.3	18.2	0.9214	0.374	57745	125050	2.17	4.7	68.7
27	3	0.54	9.5	17.5	0.9238	0.354	57574	124200	2.16	4.4	73.8
28	Comp. 2	0.95	16.5	17.3	0.9200	0.389	54489	107,405	1.97	5.4	58.9

Las Tablas 4 y 5 muestran que los catalizadores de la invención 1-11 (que implican la inmovilización de un catalizador de sitio único sobre un soporte pasivado) tienen actividades y productividades que son comparables o superiores a los catalizadores comparativos 1 y 2 (que implican la inmovilización de un catalizador de sitio único sobre un soporte no pasivado), incluso cuando se emplea una menor cantidad de cocatalizador MAO para las composiciones de catalizadores de la invención. De hecho, varios de los catalizadores de la invención en la Tabla 4 muestran una actividad catalítica aún mejor que los catalizadores preparados a partir de un soporte no pasivado: comparar, por ejemplo, número de ciclos de polimerización 8-11 (inventiva) con el número de ciclos de polimerización 15-24 (comparativa). Sin embargo, en ausencia de cocatalizador, como en el catalizador 14, no se observó casi ninguna actividad de polimerización.

Una persona experta en la técnica reconocerá a partir de los datos proporcionados en la Tabla 6, que los copolímeros de etileno/1-hexeno obtenidos utilizando un catalizador de fosfinimina de sitio único inmovilizado sobre un soporte pasivado tienen CDBIs similares o superiores a un copolímero de etileno/1-hexeno obtenido usando un catalizador de sitio único inmovilizado sobre un soporte tradicional (es decir, no pasivado). Todos los copolímeros se producen en condiciones de polimerización similares. También hay un pequeño aumento en el peso molecular promedio en peso, M_w cuando se emplea un soporte pasivado con respecto a un soporte no pasivado: comparar el número de ciclos de polimerización 25-27 con el número de ciclos de polimerización 28 en la Tabla 6. Además, todos los copolímeros preparados con los catalizadores de la invención 1-3 tienen distribuciones de peso molecular muy estrechas (por ejemplo, M_w/M_n de 2,17 o por debajo), que es coherente con el comportamiento del catalizador de sitio único.

Es importante destacar que, tal como se ha insinuado anteriormente, los datos de las Tablas 4 y 5 demuestran que cuando se utiliza un soporte pasivado, se pueden emplear cantidades reducidas de co-catalizador de metilaluminoxano (MAO), con respecto a catalizadores inmovilizados sobre un soporte no pasivado, y sin una gran disminución en la productividad del catalizador (comparar el número de ciclos de polimerización 1 a 11 con el número de ciclos de polimerización comparativa 15 a 24 en la Tabla 4; también comparar los ciclos de polimerización 25-27 con el ciclo de polimerización 28, en la Tabla 5).

La Figura 1 incluida en el presente documento, también muestra que la relación molar de MAO (o Al resultante del MAO) al metal del Grupo 4 (por ejemplo, titanio en el caso del presente ejemplo), MAO:Ti, se puede reducir al utilizar catalizadores de la invención 1-11 sin una reducción significativa de la productividad total del catalizador. Por ejemplo, para una relación molar de MAO:Ti de aproximadamente 105:1 hasta a aproximadamente 50:1, la productividad sigue siendo alta en más de 2000 g de polímero/g de catalizador de polimerización. La reducción adicional de la relación de MAO:Ti a 30:1 y 10:1 como en los catalizadores de la invención 12 y 13, respectivamente, da lugar a formulaciones de catalizador que todavía tienen una actividad significativa en más de 1500 g de polímero/g de polimerización. Observamos también que una formulación de catalizador que emplea un soporte pasivado debe contener una cierta cantidad de un activador tal como metilaluminoxano para tener una productividad aceptable, como se muestra por la actividad próxima a cero para el catalizador de la invención 14 que emplea un soporte pasivado, pero que no tiene activador presente (ver el punto de los datos en la Figura 1 donde la relación de MAO:Ti es igual a cero). La tendencia que acabamos de describir de los catalizadores de la invención, no se observa para una formulación de catalizador que no implique el soporte de pasivación mediante el tratamiento con un compuesto de organoaluminio y $MgCl_2$ generado *in situ*. Los datos para el Catalizador comparativo 1, así como varios catalizadores preparados de manera similar que tienen diferentes relaciones molares de Al (de MAO) a Ti (del catalizador de sitio único) se incluyen en la Figura 1 (triángulos abiertos). En ausencia de pasivación con $MgCl_2$, la productividad del catalizador disminuye rápidamente a relaciones inferiores de MAO/Ti. Por ejemplo, a una relación molar de MAO:Ti de aproximadamente 75, la productividad cae por debajo de 1000 g de PE/g de catalizador, mientras que a una relación molar de MAO:Ti de aproximadamente 120:1 la productividad está por encima de 2500 g de PE/g de catalizador soportado.

Puesto que los componentes de co-catalizador, tal como metilaluminoxano, a menudo son el componente más caro de una formulación de catalizador, son ventajosos los métodos que permiten su uso reducido.

Número de ciclos de polimerización 29-32 (copolimerización continua de etileno/1-hexeno): Se llevaron a cabo experimentos de copolimerización continua en fase gaseosa de etileno/1-hexeno en un Reactor de Escala Técnica (TSR) de 56,4 l en funcionamiento continuo en fase gaseosa. Las polimerizaciones de etileno se realizaron a 80 °C-90 °C con una presión de operación total de 300 libras por pulgada cuadrada (psi) ($20,7 \times 10^5$ Pa). Las composiciones de fase gaseosa para el etileno y 1-hexeno se controlaron mediante control de proceso en bucle cerrado a valores del 50,0 y el 0,5-1,5 % molar, respectivamente. El hidrógeno se dosificó en el reactor en una relación de alimentación molar de 0,0002 a 0,0003 con respecto a la alimentación de etileno durante la polimerización. El nitrógeno constituye el resto de la mezcla de la fase gaseosa (aproximadamente el 49 % molar). La tasa de producción típica para estas condiciones es de 2,0 a 3,0 kg de polietileno por hora.

El dispositivo de medición de catalizador utilizado para la administración de catalizador al reactor está equipado con una sonda que mide la carga electrostática que lleva el material sólido que pasa a través de un tubo monitorizado que conduce el catalizador al reactor.

Los resultados y las condiciones de polimerización continuas se muestran en la Tabla 7. Las propiedades del polímero se muestran en la Tabla 8. Las polimerizaciones de la invención son los ciclos 29 y 32 que emplean los catalizadores de la invención 8 y 9 respectivamente. La polimerización comparativa son los ciclos 30 y 31 que emplean el catalizador comparativo 1 y 2, respectivamente.

5

Tabla 7

Copolimerización de etileno/1-hexeno en reactor continuo									
N.º de ciclos de polimerización	Catalizador n.º	Temperatura del reactor(°C)	Relación molar C6/C2	Relación molar H2/C2	Productividad (GPE/g cat.)	Densidad aparente (lb/ft ³)	Tamaño de partícula promedio (mm)	Índice de fusión, I ₂	Densidad
29	8	80	0,0180	0,00035	4300	29,2	0,616	1,09	0,919
30	Comp. 1	80	0,0193	0,00029	3350	29,0	0,476	0,95	0,918
31	Comp. 2	80	0,0201	0,00028	2616	25,0	0,601	0,86	0,918
32	9	85	0,0215	0,00029	5300	no determinado	no determinado	0,70	0,914

Tabla 8

Propiedades del polímero							
N.º de ciclos de polimerización	Catalizador	M_n	M_w	M_w/M_n	% en peso de 1-C6	CDBI (hexeno ₅₀)	GPC-FTIR Perfil de distribución de comonomero
29	8	47347	95002	2,01	5,2	57,3	Plano
30	Comp. 1	57028	105252	1,85	5,6	56,6	Negativo
31	Comp. 2	49289	108919	2,21	6,2	59,8	Plano

Los datos de la Tabla 7 muestran que, para una temperatura dada (80 °C), el uso de un soporte pasivado proporciona un sistema catalítico que es menos sensible al hidrógeno con respecto a un catalizador no formulado con un soporte pasivado. Comparar el número de ciclos de polimerización 29 con los números de ciclos 30 y 31. Las tres tienen un índice de fusión objetivo, I_2 de aproximadamente 1, pero usando la formulación de catalizador de la invención, el catalizador 8, se requiere más hidrógeno (la relación molar H₂/C₂ es de 0,00035) para alcanzar el índice de fusión objetivo de lo necesario para los catalizadores comparativos 1 y 2 (la relación molar de H₂/C₂ es de 0,00029 y 0,00028, respectivamente). Para el control del proceso de polimerización se puede ser considerar ventajoso una disminución en la sensibilidad de hidrógeno.

En contraste, se indica un ligero aumento en la sensibilidad de comonomero por los datos proporcionados en la Tabla 7 (a una temperatura de 80 °C). Es decir, cuando se usa el catalizador 8 de la invención, la cantidad de 1-hexeno requerido para alcanzar una cierta densidad (por ejemplo, aproximadamente 0,918 g/cc) es algo menor en relación con la cantidad requerida cuando se usan los catalizadores comparativos 1 o 2: comparar el número de ciclos de polimerización 29 que requiere una relación molar C₆/C₂ de 0,018 con los números de ciclos de polimerización 30 y 31 que requieren una relación molar C₆/C₂ de 0,0913 y 0,0201, respectivamente. Desde un punto de vista económico puede ser ventajosa la disminución en la cantidad de comonomero que se alimenta a un reactor para generar un polímero con una densidad dada.

Los datos demuestran además que el uso de un soporte pasivado proporciona catalizadores que tienen una mayor productividad. Comparar el número de ciclos de polimerización 29 y 32, que emplean los catalizadores de la invención 8 y 9, que muestran productividades de 4300 y 5300 g de PE/g de catalizador, respectivamente, con los números de ciclos de polimerización 30 y 31, que emplean los catalizadores comparativos 1 y 2 que muestran productividades de 3,350 y 2,616 g de PE/g de catalizador, respectivamente.

También es significativo que la densidad aparente del polímero preparado con catalizadores formulados con un soporte pasivado es mayor que la densidad aparente del polímero preparado con catalizadores formulados con un soporte completamente sin tratar. Comparar la densidad aparente del polímero obtenido en el número de ciclos de polimerización 29 (usando el catalizador 8 de la invención), que es de 29,2 lb/ft³ con la densidad aparente del polímero obtenido en el número de ciclos de polimerización 31 (usando el catalizador comp. 2), que es de 25,0 lb/ft³. Un aumento en la densidad aparente del polímero que se forma, puede permitir un aumento en la tasa de producción de polímero por unidad de volumen del reactor.

Finalmente, el uso de un soporte pasivado con un catalizador de polimerización no parece afectar negativamente a la distribución de comonomero de un copolímero de etileno preparado usando el catalizador. Los datos de la Tabla 8 y que se proporcionan en las Figuras 2a, 2b y 2c, muestran que el catalizador 8 de la invención tiene una distribución de comonomeros aproximadamente plana, similar al catalizador comparativo 2, pero menos negativa que la distribución de comonomero observada cuando se emplea catalizador comparativo 1.

Aplicabilidad industrial

Para fabricar materiales de poliolefinas relevantes a nivel comercial a menudo se emplean catalizadores de polimerización de sitio único soportados que encuentran uso en numerosas aplicaciones, tales como, por ejemplo, en aplicaciones de envasado de película. La presente invención proporciona un material de soporte pasivado para su uso con un catalizador de polimerización de sitio único. El soporte pasivado se forma mediante la adición de un compuesto de organoaluminio y, a continuación cloruro de magnesio a, por ejemplo, sílice, un material ampliamente utilizado como soporte para catalizadores de polimerización de olefinas en procesos de polimerización a escala industrial.

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador de polimerización de olefinas que comprende: un soporte pasivado, un catalizador de sitio único del Grupo 4 y un cocatalizador, comprendiendo el soporte pasivado sílice que ha sido tratada con i) un compuesto de organoaluminio y ii) cloruro de magnesio, en donde el cloruro de magnesio se genera mediante la adición de un compuesto de diorganomagnesio y una fuente de cloruro a la sílice tratada con organoaluminio, a condición de que la fuente de cloruro no sea un cloruro de metal de transición.
2. El catalizador de polimerización de olefinas de la reivindicación 1 en el que dicho soporte pasivado se prepara en un disolvente o un diluyente de hidrocarburo no polar.
3. El catalizador de polimerización de olefinas de la reivindicación 1 en donde dicho catalizador de sitio único del Grupo 4 es un catalizador de fosfinimina.
4. El catalizador de polimerización de olefinas de la reivindicación 1 en el que el cloruro de magnesio comprende del 3 al 15 por ciento en peso del catalizador.
5. El catalizador de polimerización de olefinas de la reivindicación 1 en el que la relación molar de cloruro en la fuente de cloruro al compuesto de diorganomagnesio es de 1,85 a 2,5.
6. El catalizador de polimerización de olefinas de la reivindicación 1 en el que la fuente de cloruro es un cloruro de alquilo.
7. El catalizador de polimerización de olefinas de la reivindicación 1 en el que el compuesto de diorganomagnesio es un compuesto de dialquil magnesio.
8. El catalizador de polimerización de olefinas de la reivindicación 1 en el que el compuesto de organoaluminio se selecciona del grupo que consiste en trimetilaluminio, triisobutilaluminio, trietilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, etóxido de dietilaluminio y óxido de bis (di-isobutilaluminio) y mezclas de los mismos.
9. El catalizador de polimerización de olefinas de la reivindicación 3 en el que el cocatalizador es un alquilaluminóxano.
10. El catalizador de polimerización de olefinas de la reivindicación 9 en el que la relación molar de aluminio en el alquilaluminóxano a metal del Grupo 4 del catalizador de fosfinimina es inferior a 100:1.
11. El catalizador de polimerización de olefinas de la reivindicación 3 en donde el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: $(1,2-(R^2)(Ar-F)Cp)Ti(N=P(t-Bu)_3)X_2$, donde R^2 es un grupo hidrocarbonado, Ar-F es un grupo arilo perfluorado, un grupo fenilo sustituido con 2,6-fluoro, un fenilo sustituido con 2,4,6-fluoro o un grupo fenilo sustituido con 2,3,5,6-fluoro y X es un ligando activable.
12. Un método de fabricación de un catalizador de polimerización de olefinas, comprendiendo dicho método:
 - a) preparar un soporte pasivado mediante la realización de las siguientes etapas: i) deshidratar la sílice; ii) añadir un compuesto de organoaluminio a la sílice deshidratada; iii) añadir un compuesto de diorganomagnesio al producto de la etapa ii); y iv) añadir una fuente de cloruro al producto de la etapa iii), a condición de que la fuente de cloruro no sea un cloruro de metal de transición; y
 - b) añadir en cualquier orden al soporte pasivado un catalizador de sitio único del Grupo 4 y un cocatalizador.
13. Un proceso de polimerización de olefinas que comprende poner en contacto etileno y al menos una alfa-olefina con un catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3 y 11.
14. El proceso de polimerización de olefinas de la reivindicación 13, en donde el proceso es un proceso de polimerización en fase gaseosa.

Fig. 1

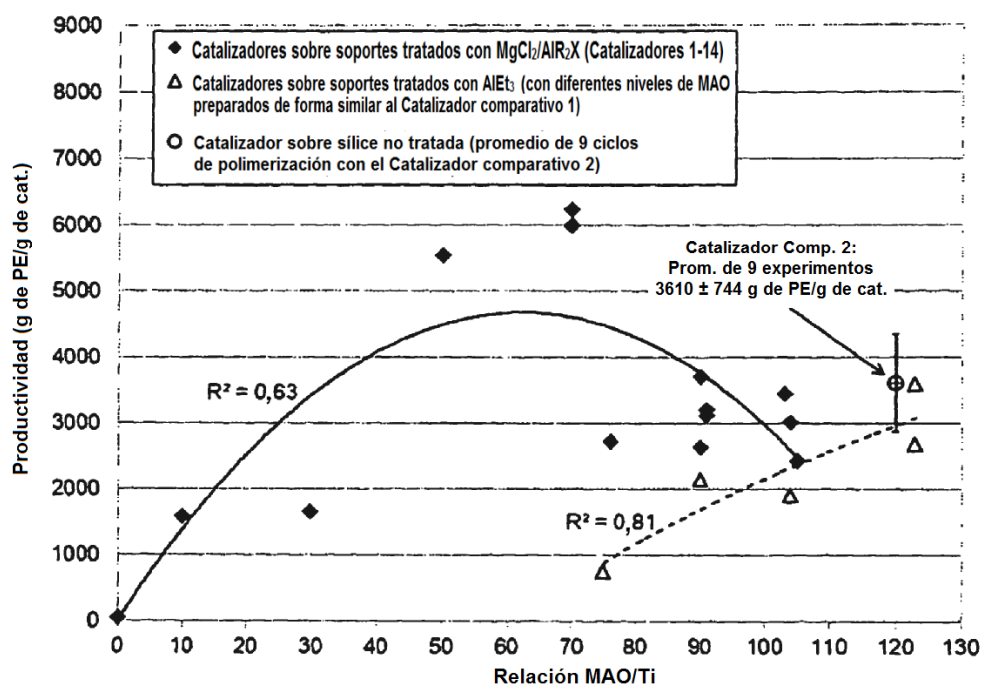


Figura 1

Fig. 2a

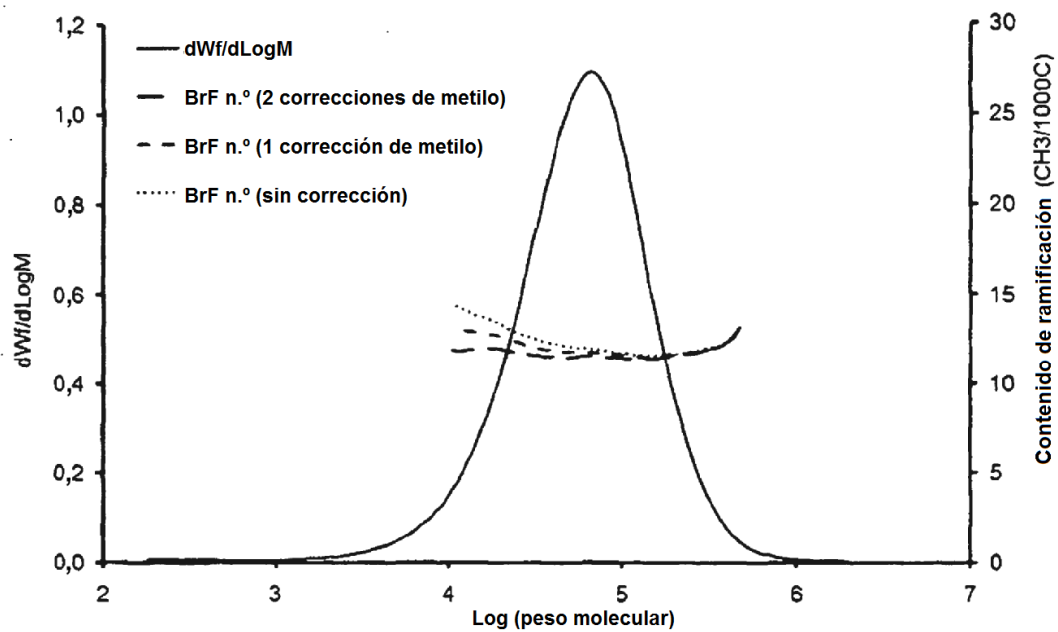


Figura 2a. Perfil GPC-FTIR para el ciclo de polimerización 29 con el catalizador 8 de la invención

Fig. 2b

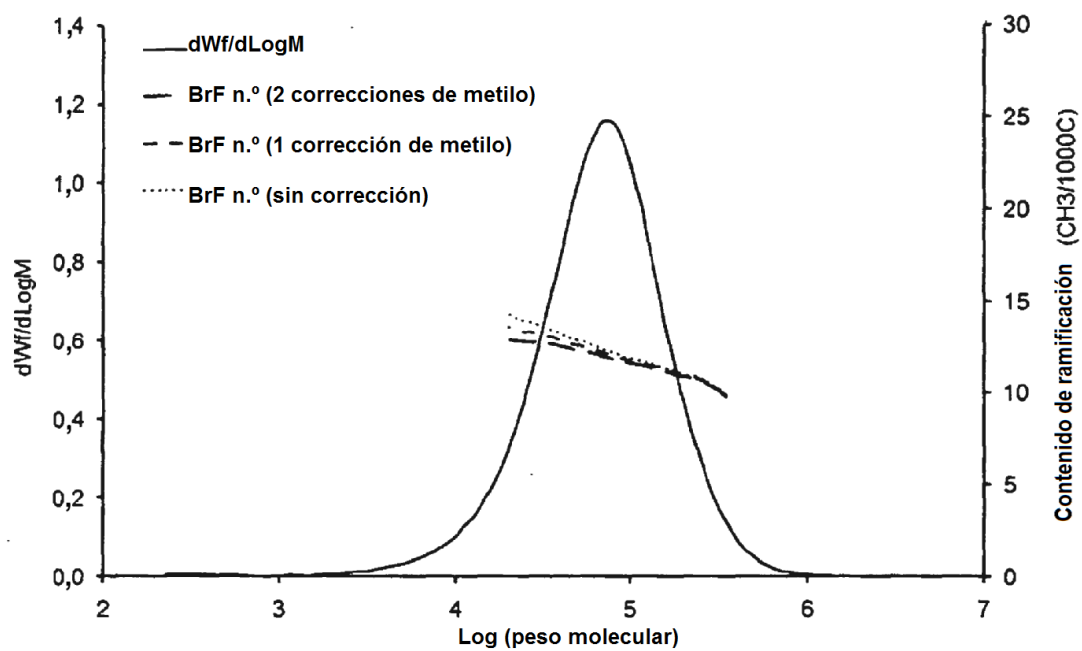


Figura 2b Perfil GPC-FTIR para el ciclo de polimerización 30 con el catalizador comparativo 1

Fig. 2c

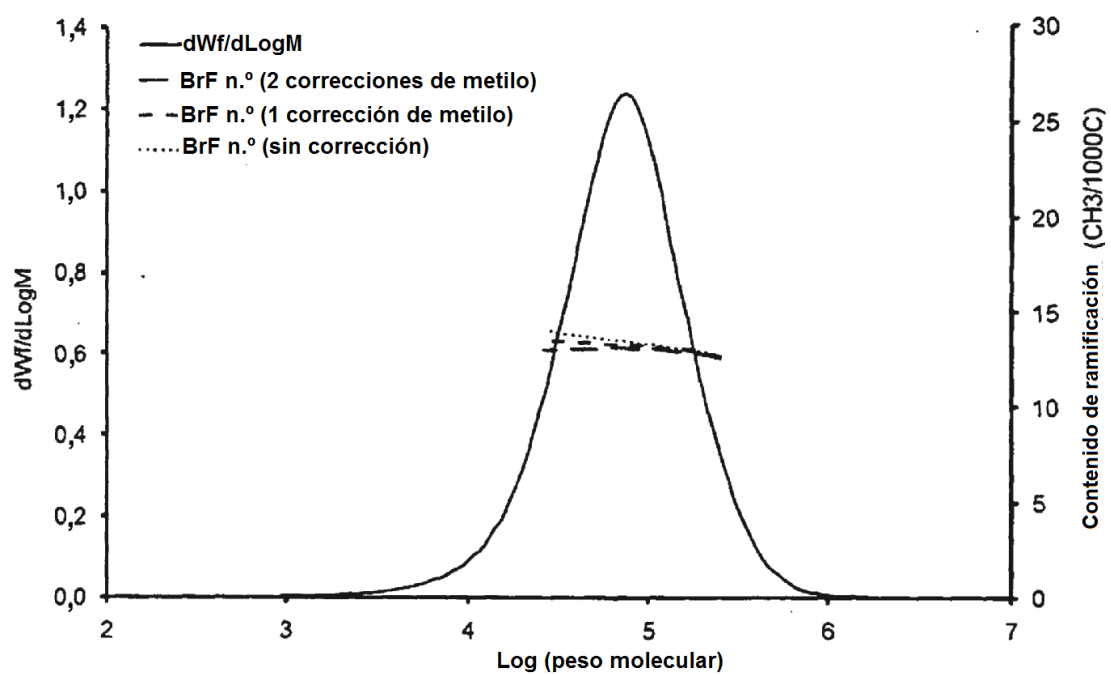


Figura 2c Perfil GPC-FTIR para el ciclo de polimerización 31 con el catalizador comparativo 2