

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 980 063**

51 Int. Cl.:

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 210/14 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2015** **E 19186307 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2024** **EP 3747913**

54 Título: **Composiciones de continuidad y método de polimerización de olefinas usando las mismas**

30 Prioridad:

02.04.2014 US 201461974032 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.09.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

PANNEL, RICHARD B.;
GLOWCZWSKI, DAVID M.;
KUO, CHI-I;
LYNN, TIMOTHY R.;
HUSSEIN, F. DAVID;
CAO, PHUONG A.;
MARIOTT, WESLEY R. y
AWE, MICHAEL D.

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 980 063 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

Composiciones de continuidad y método de polimerización de olefinas usando las mismas

5 **Antecedentes**

Un enfoque importante de la industria de las poliolefinas en los últimos años ha sido en el desarrollo de nuevos catalizadores que proporcionen productos nuevos y mejorados. A este respecto, ahora se usan ampliamente catalizadores de metaloceno, por ejemplo, para producir polímeros de poliolefina, tales como polímeros de polietileno. Si bien existen muchas ventajas por usar catalizadores de metaloceno en la polimerización de olefinas, siguen existiendo desafíos significativos. Por ejemplo, los catalizadores de metaloceno, en particular los catalizadores de metaloceno soportados, pueden ser más propensos a provocar incrustaciones en el reactor que pueden provocar la interrupción y el apagado prematuro del reactor. Este es particularmente el caso en los procedimientos de formación de partículas, tales como procedimientos de fase de gas y suspensión. Se ha usado la adición de otros reactivos al procedimiento de polimerización, tales como agentes antiincrustantes o aditivos/coadyuvantes de continuidad o composiciones de continuidad, para abordar tales problemas debidos a incrustaciones.

Para abordar los problemas debidos a incrustaciones del reactor causados por los catalizadores de metaloceno de alta actividad, se pueden añadir aditivos tales como sales carboxilato de metal al proceso, ya sea por separado o como parte de la composición de catalizador soportado, tal como en las patentes US-6.608.153, 6.300.436 y 5.283.278.

El documento de publ. de sol. de patente US- 2010/0292418 describe un proceso para producir polímeros basados en olefinas en presencia de una composición de continuidad que comprende un carboxilato de aluminio y un alcoxilato de amina grasa. La composición se prepara mezclando, por ejemplo, diestearato de aluminio sólido y estearilamina etoxilada sólida en aceite mineral. La estearilamina etoxilada en forma de partículas utilizada es una forma disponible comercialmente designada como AS-990, que contiene estearilamina etoxilada y sílice en forma de partículas.

Los documentos WO 2012/074709, WO 00/02930, WO 02/50133, WO 2012/041811 y EP 2 610 269 pertenecen a la técnica anterior.

Sin embargo, los componentes empleados para abordar las incrustaciones del reactor, tales como las sales carboxilato de metal y/o aminas grasas mencionadas anteriormente, a menudo presentan dificultades de manipulación. Por ejemplo, las composiciones de continuidad basadas en dichos componentes pueden requerir mucho tiempo para prepararse y, a menudo, muestran un comportamiento inconsistente. La mezcla de componentes sólidos, incluso en condiciones de suspensión, puede dar como resultado la formación de aglomerados que pueden influir negativamente en la fluidez y hacer que el sólido o suspensión sea difícil de secar a los bajos niveles de humedad deseables para la polimerización de olefinas. El uso de secado a temperatura más alta puede ser perjudicial, ya que esto puede hacer que la viscosidad de una suspensión derivada de componentes sólidos aumente significativamente, posiblemente mediante mecanismos de gelificación, haciendo que la suspensión sea difícil de manejar.

Por lo tanto, a pesar de las diversas composiciones de continuidad conocidas, los desafíos persisten. Por lo tanto, sería deseable proporcionar composiciones de continuidad útiles en la polimerización de olefinas que sean ventajosas para preparar y manejar y que también sean capaces de operar en un proceso de polimerización continuamente con una operabilidad mejorada del reactor.

45 **Resumen**

Se describe una composición de continuidad que comprende al menos una sal carboxilato de metal donde dicha sal carboxilato de metal se modifica con al menos una amina grasa fundida.

La composición de continuidad puede también comprender al menos un vehículo líquido. Los ejemplos de vehículos líquidos incluyen aceites minerales, hidrocarburos aromáticos o hidrocarburos alifáticos.

La al menos una amina grasa puede estar representada por la fórmula:



donde

R₁ es un radical hidrocarbilo que tiene de 9 a 40 átomos de carbono;

R₂ es un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono; y

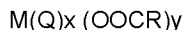
x tiene un valor de 1 o 2 y x + y = 3.

ES 2 980 063 T3

R₁ puede ser un radical hidrocarbilo que tiene de 14 a 26 átomos de carbono. R₂ puede ser metilo, etilo, n-propilo, n-butilo o iso-propilo.

La al menos una sal carboxilato de metal puede estar representada por la fórmula:

5

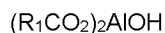


donde M es un metal del Grupo 3 a 16 y la serie de los lantánidos y los actínidos, Q es halógeno, hidrógeno, un grupo hidroxilo o hidróxido, alquilo, alcoxi, ariloxi, siloxi, silano o sulfonato, R es un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 100 átomos de carbono; y x es un número entero de 0 a 3 e y es un número entero de 1 a 4 y la suma de x e y es igual a la valencia del metal.

10

La al menos una sal carboxilato de metal también puede representarse por la fórmula:

15



donde R₁ es un radical hidrocarbilo que contiene de desde 12 hasta 30 átomos de carbono.

La al menos una sal carboxilato de metal puede comprender un carboxilato de aluminio. Además, la sal carboxilato de metal puede comprender un monoestearato de aluminio, un diestearato de aluminio, un triestearato de aluminio o una combinación de estos.

20

Cuando está presente un vehículo líquido, la composición de continuidad puede comprender al menos una amina grasa en una cantidad mayor que o igual a aproximadamente 0,5 %, o 1 %, o 2 %, o 3 %, o 4 %, o 5 %, o 6 %, o 7 %, u 8 %, o 10 %, o 15 % en peso, con respecto al peso total de la composición de continuidad que incluye el vehículo líquido.

25

Cuando está presente un vehículo líquido, la composición de continuidad puede comprender al menos una sal carboxilato de metal en una cantidad mayor que o igual a aproximadamente 0,5 %, o 1 %, o 2 %, o 3 %, o 4 %, o 5 %, o 6 %, o 7 %, u 8 %, o 10 % o 15 % en peso, con respecto al peso total de la composición de continuidad que incluye el vehículo líquido.

30

La composición de continuidad puede comprender:

35

a) 2-20 % en peso de al menos una sal carboxilato de metal,

b) 2-20 % en peso de al menos una amina grasa, y

c) al menos un vehículo líquido;

40

con respecto al porcentaje en peso total de a), b) y c).

La composición de continuidad también puede comprender:

45

a) 3-15 % en peso de al menos una sal carboxilato de metal,

b) 3-15 % en peso de al menos una amina grasa, y

c) al menos un vehículo líquido;

50

con respecto al porcentaje en peso total de a), b) y c). La composición de continuidad también puede comprender una cualquiera de o cualquier combinación de las características anteriores.

La al menos una amina grasa puede también comprender un óxido inorgánico en forma de partículas. Los ejemplos de óxidos inorgánicos en forma de partículas incluyen sílice o alúmina. La al menos una amina grasa también puede estar exenta de óxidos inorgánicos en forma de partículas. La al menos una amina grasa también puede estar exenta de sílice o alúmina. La al menos una amina grasa también puede estar prácticamente exenta de óxidos inorgánicos en forma de partículas. La al menos una amina grasa también puede estar prácticamente exenta de sílice o alúmina. Los términos “prácticamente exenta” o “esencialmente exenta”, cuando se usan en esta descripción, significan que el compuesto relevante comprende menos del 1 % en peso, menos del 0,5 % en peso, menos del 0,2 % en peso o el 0 % en peso del material mencionado.

60

Las composiciones de continuidad descritas en la presente descripción poseen propiedades ventajosas. Pueden secarse a bajos niveles de humedad en períodos de tiempo relativamente cortos con una excelente uniformidad de lote a lote. Sorprendentemente, las sales carboxilato de metal que se han puesto en contacto con amina grasa fundida ofrecen composiciones de continuidad que facilitan el secado y dan como resultado composiciones que tienen una fluidez y cualidades de manejo mejoradas. Sin pretender imponer ninguna teoría, la amina grasa fundida

65

probablemente interactúa favorablemente con la sal carboxilato de metal para formar un recubrimiento. Las composiciones de continuidad funcionan bien en los procesos continuos de polimerización de olefinas en términos de actividad del catalizador y/o continuidad del proceso.

5 Además, la modificación de carboxilatos metálicos con aminas grasas fundidas presenta ventajas en las técnicas de eliminación de humedad. Por ejemplo, las composiciones de continuidad se pueden secar a temperaturas más altas, opcionalmente al vacío y, además, opcionalmente con la ayuda de purga y/o burbujeo de nitrógeno. Esto puede permitir la producción de composiciones de continuidad de muy bajo contenido de humedad que tienen una aplicación ventajosa en procesos de polimerización de olefinas. Los niveles de humedad ilustrativos incluyen por debajo de 10 1000 ppm, por debajo de 500 ppm o por debajo de 200 ppm. Además, la fluidez de las composiciones de continuidad mejora con respecto a las composiciones comparativas preparadas con aminas grasas no fundidas.

La presente invención se refiere a procesos para fabricar las composiciones de continuidad como se define en las reivindicaciones y se describen procesos de polimerización que utilizan las composiciones de continuidad.

15 La presente invención proporciona un proceso para producir una composición de continuidad, que comprende la etapa de poner en contacto al menos una sal carboxilato de metal con al menos una amina grasa fundida. El proceso puede realizarse en presencia de uno o más vehículos líquidos. Los ejemplos de vehículos líquidos incluyen aceites minerales, hidrocarburos aromáticos o hidrocarburos alifáticos.

20 El proceso puede comprender añadir una o más sales carboxilato de metal adicionales al producto de al menos una sal carboxilato de metal y al menos una amina grasa fundida.

Se proporciona un proceso para producir una composición de continuidad que comprende una etapa de: combinar al menos una sal carboxilato de metal y al menos una amina grasa fundida en al menos un vehículo líquido, para formar una suspensión de la composición de continuidad en dicho vehículo líquido.

También se proporciona un proceso para producir una composición de continuidad que comprende las etapas de:

- 30 a) combinar al menos una sal carboxilato de metal con al menos un vehículo líquido; y
b) añadir al menos una amina grasa fundida a la mezcla formada en a) para formar una suspensión de la composición de continuidad en dicho vehículo líquido.

35 El proceso puede también comprender la etapa de:

secar la suspensión formada en la etapa b) hasta que el nivel de humedad esté por debajo de 1000 ppm, preferiblemente por debajo de 500 ppm, más preferiblemente por debajo de 200 ppm.

40 La etapa a) puede realizarse a una temperatura de entre aproximadamente 20 °C y aproximadamente 80 °C, entre aproximadamente 30 °C y aproximadamente 70 °C, o entre aproximadamente 40 °C y aproximadamente 65 °C.

También se proporciona un proceso para producir una composición de continuidad que comprende las etapas de:

- 45 a) combinar al menos una amina grasa fundida con al menos un vehículo líquido; y
b) añadir al menos una sal carboxilato de metal a la mezcla formada en a) para formar una suspensión de la composición de continuidad en dicho vehículo líquido.

50 El proceso puede también comprender la etapa de:

secar la suspensión formada en la etapa b) hasta que el nivel de humedad esté por debajo de 1000 ppm, preferiblemente por debajo de 500 ppm, más preferiblemente por debajo de 200 ppm.

En cualquiera de las realizaciones descritas en la presente descripción, la al menos una sal carboxilato de metal y al menos una amina grasa fundida se pueden secar por pulverización o congelar por pulverización. El polvo secado por pulverización resultante puede suspenderse posteriormente en un vehículo líquido adecuado.

60 En consecuencia, también se proporciona un proceso para producir una composición de continuidad que comprende las etapas de:

- 65 a) secar por pulverización al menos una sal carboxilato de metal con al menos una amina grasa fundida; y
b) añadir la mezcla secada por pulverización a uno o más vehículos líquidos.

El proceso puede también comprender la etapa de poner en contacto el producto de la etapa a) y/o la etapa b) con una sal carboxilato de metal adicional.

- 5 La amina grasa fundida puede secarse previamente a temperaturas superiores a la ambiente, opcionalmente con la ayuda de vacío y, además, opcionalmente con la ayuda de purga y/o burbujeo de nitrógeno.

10 En cualquiera de las realizaciones descritas en la presente descripción, la al menos una amina grasa fundida puede también comprender un óxido inorgánico en forma de partículas. Los ejemplos de óxidos inorgánicos en forma de partículas incluyen sílice o alúmina. La al menos una amina grasa también puede estar exenta de óxidos inorgánicos en forma de partículas, tales como sílice o alúmina. La al menos una amina grasa también puede estar prácticamente exenta de óxidos inorgánicos en forma de partículas, tales como sílice o alúmina.

15 La al menos una amina grasa puede estar representada por la fórmula:



donde

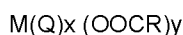
20 R_1 es un radical hidrocarbilo que tiene de 9 a 40 átomos de carbono;

R_2 es un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono; y

25 x tiene un valor de 1 o 2 y $x + y = 3$.

R_1 puede ser un radical hidrocarbilo que tiene de 14 a 26 átomos de carbono. R_2 puede ser metilo, etilo, n-propilo, n-butilo o iso-propilo.

30 La al menos una sal carboxilato de metal puede estar representada por la fórmula:



35 donde M es un metal del Grupo 3 a 16 y la serie de los lantánidos y los actínidos, Q es halógeno, hidrógeno, un grupo hidroxilo o hidróxido, alquilo, alcoxi, arilo, siloxi, silano o sulfonato, R es un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 100 átomos de carbono; y x es un número entero de 0 a 3 e y es un número entero de 1 a 4 y la suma de x e y es igual a la valencia del metal.

La al menos una sal carboxilato de metal puede estar representada por la fórmula:



donde R_1 es un radical hidrocarbilo que contiene de desde 12 hasta 30 átomos de carbono.

45 La al menos una sal carboxilato de metal también puede comprender un carboxilato de aluminio. Por ejemplo, la sal carboxilato de metal puede comprender un monoestearato de aluminio, un diestearato de aluminio, un triestearato de aluminio o una combinación de estos.

50 También se describe en la presente descripción un proceso para polimerizar olefinas que comprende poner en contacto olefinas con una o más composiciones de continuidad como se ha descrito anteriormente en la presente descripción.

El proceso puede comprender poner en contacto olefinas con una o más composiciones de catalizador y al menos una composición de continuidad como se ha descrito anteriormente en la presente descripción en un reactor en condiciones de polimerización para producir un polímero o copolímero de olefina.

55 La composición de catalizador puede comprender un soporte, un activador y uno o más compuestos catalizadores que comprenden un átomo de titanio, circonio o hafnio.

El compuesto catalizador puede seleccionarse del grupo que consiste en:

60 (pentametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)MX₂,

(tetrametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)MX₂,

65 (tetrametilciclopentadienil)(butilciclopentadienil)MX₂,

Me₂Si(indenil)₂MX₂,

Me₂Si(tetrahidroindenil)₂MX₂,

(n-propil ciclopentadienil)₂MX₂,

(n-butil ciclopentadienil)₂MX₂,

(1-metil, 3-butil ciclopentadienil)₂MX₂,

HN(CH₂CH₂N(2,4,6-Me₃fenil))₂MX₂,

HN(CH₂CH₂N(2,3,4,5,6-Me₅fenil))₂MX₂,

(propil ciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil)MX₂,

(butil ciclopentadienil)₂MX₂,

(propil ciclopentadienil)₂MX₂, y una combinación de estos,

donde M es Zr o Hf, y X se selecciona del grupo que consiste en F, Cl, Br, I, Me,

Bnz, CH₂SiMe₃ y alquilos o alquenilos C1 a C5.

Descripción detallada

También debe tenerse en cuenta que, como se usa en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas en singular “un”, “una” y “el/la” incluyen referentes en plural a menos que se especifique lo contrario. Por lo tanto, por ejemplo, la referencia a “un grupo saliente” como en un resto “sustituido con un grupo saliente” incluye más de un grupo saliente, de manera que el resto puede sustituirse con dos o más de dichos grupos. De manera similar, la referencia a “un átomo de halógeno” como en un resto “sustituido con un átomo de halógeno” incluye más de un átomo de halógeno, de modo que el resto puede estar sustituido con dos o más átomos de halógeno, la referencia a “un sustituyente” incluye uno o más sustituyentes, la referencia a “un ligando” incluye uno o más ligandos.

Tal como se utiliza en la presente descripción, toda la referencia a la tabla periódica de los elementos y grupos de la misma es la NEW NOTATION publicada en HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY, decimotercera edición, John Wiley & Sons, Inc., (1997) (reproducida allí con permiso de la IUPAC), a menos que se haga referencia a la forma anterior de la IUPAC señalada con números romanos (que también aparecen en el mismo), o salvo que se indique lo contrario.

En la presente descripción se describen composiciones de continuidad para la polimerización de olefinas que son ventajosas para preparar y usar. Las composiciones de continuidad se caracterizan por que comprenden al menos una sal carboxilato de metal modificada por o en contacto con al menos una amina grasa fundida. Las composiciones de continuidad pueden ser capaces de operar en un proceso de polimerización continuamente con operabilidad mejorada del reactor. También se describen en la presente descripción métodos para elaborar las composiciones de continuidad y procesos de polimerización en los que se utilizan las composiciones de continuidad para la producción de polímeros de olefina.

Catalizadores

Cualquier catalizador o combinación de catalizadores utilizados para polimerizar olefinas es adecuado para su uso en los procedimientos de polimerización de la presente descripción. La siguiente es una discusión de diversos catalizadores expuestos con finalidad de explicación

Definiciones generales

Tal como se usa en la presente descripción, una “composición de catalizador” incluye uno o más componentes de catalizador utilizados para polimerizar olefinas y también puede incluir al menos un activador o alternativamente, al menos un cocatalizador. Una composición de catalizador también puede incluir otros componentes, por ejemplo soportes, y no se limita al componente de catalizador y/o activador o cocatalizador solo o en combinación. La composición de catalizador puede incluir cualquier número adecuado de componentes de catalizador en cualquier combinación tal como se describe en la presente descripción, así como cualquier activador o cocatalizador en cualquier combinación tal como se describe en la presente descripción. La composición de catalizador también puede contener uno o más componentes conocidos en la técnica para reducir o eliminar las incrustaciones del reactor.

Tal como se usa en la presente descripción, un “compuesto de catalizador” puede incluir cualquier compuesto que, cuando se activa, es capaz de catalizar la polimerización u oligomerización de olefinas, donde el compuesto de catalizador comprende al menos un átomo de los Grupos 3 a 12, y opcionalmente al menos un grupo saliente unido al mismo.

5 Catalizadores convencionales

Los catalizadores convencionales son los catalizadores tradicionales Ziegler-Natta y el catalizador de cromo tipo Phillips, bien conocidos en la técnica. Ejemplos de catalizadores de metales de transición de tipo convencional se describen en la patente US-4.115.639, 4.077.904, 4.482.687, 4.564.605, 4.721.763, 4.879.359 y 4.960.741. Los compuestos catalizadores de metales de transición de tipo convencional que pueden usarse en la presente descripción incluyen compuestos de metales de transición de los Grupos III a VIII de la Tabla Periódica de los Elementos.

Estos catalizadores de metal de transición de tipo convencional pueden representarse mediante la fórmula: MR_x , donde M es un metal de los Grupos IIIB a VIII, preferiblemente el Grupo IVB, más preferiblemente titanio; R es un halógeno o un grupo hidrocarbilo; y x es la valencia del metal M. Los ejemplos de R pueden incluir alcoilo, fenilo, bromuro, cloruro y fluoruro. Los catalizadores de metales de transición de tipo convencional donde M es titanio pueden incluir $TiCl_4$, $TiBr_4$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(OC_4H_9)_3Cl$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$, $TiCl_3$, $1/3AlCl_3$ y $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$.

Los compuestos catalizadores de metales de transición de tipo convencional basados en complejos donadores de electrones de magnesio/titanio que son útiles en la descripción se describen, por ejemplo, en las patentes US-4.302.565 y 4.302.566. El derivado $MgTiCl_6$ (acetato de etilo)₄ es un ejemplo de ello. La solicitud de patente británica 2.105.355 describe diversos compuestos de catalizador de vanadio de tipo convencional. Los ejemplos de compuestos de catalizador de vanadio de tipo convencional incluyen trihaluro de vanadio, haluros de alcoilo y alcóxidos tales como $VOCl_3$, $VOCl_2(OBu)$ donde Bu=butilo y $VO(OC_2H_5)_3$; tetrahaluro de vanadio y haluros de vanadio, tales como VCl_4 y $VCl_3(OBu)$; vanadio y vanadil acetil acetatos y cloroacetil acetatos tales como $V(AcAc)_3$ y $VOCl_2(AcAc)$ donde (AcAc) es un acetil acetato. Ejemplos de compuestos de catalizador de vanadio de tipo convencional son $VOCl_3$, VCl_4 y $VOCl_2-OR$ donde R es un radical de hidrocarburo, preferiblemente un radical de hidrocarburo alifático o aromático de C_1 a C_{10} como etilo, fenilo, isopropilo, butilo, propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, hexilo, ciclohexilo, naftilo, etc., y acetatos de acetilo de vanadio.

Los compuestos catalizadores de cromo de tipo convencional, a menudo denominados catalizadores de tipo Phillips, adecuados para su uso en la presente descripción pueden incluir CrO_3 , cromoceno, cromato de sililo, cloruro de cromilo (CrO_2Cl_2), 2-etil-hexanoato de cromo, acetilacetato de cromo ($Cr(AcAc)_3$). Se describen ejemplos en, por ejemplo, las patentes US-3.242.099 y US-3.231.550.

Otros compuestos catalíticos de metales de transición de tipo convencional y sistemas catalíticos adecuados para su uso en la presente descripción se describen en las patentes estadounidenses n.ºs 4.124.532, 4.302.565, 4.302.566 y 5.763.723 y los documentos publicados EP-A2 0 416 815 A2 y EP-A1 0 420 436. Los catalizadores de metal de transición de tipo convencional de la descripción también pueden tener la fórmula general $M^1M^2X_{2t}Y_uE$, donde M^1 es Mg, Mn y/o Ca; t es un número de desde 0,5 hasta 2; M^2 es un metal de transición Ti, V y/o Zr; X es un halógeno, preferiblemente Cl, Br o I; Y puede ser igual o diferente y es halógeno, solo o en combinación con oxígeno, -NR₂, -OR, -SR, -COOR o -OSOOR, donde R es un radical hidrocarbilo, en particular un radical alquilo, arilo, cicloalquilo o arilalquilo, anión acetilacetato en una cantidad que satisfice el estado de valencia de M^1 ; u es un número de desde 0,5 hasta 20; E es un compuesto donador de electrones seleccionado de las siguientes clases de compuestos: (a) ésteres de ácidos carboxílicos orgánicos; (b) alcoholes; (c) éteres; (d) aminas; (e) ésteres de ácido carbónico; (f) nitrilos; (g) fosforamidas, (h) ésteres de ácido fosfórico y de fósforo, y (j) oxiclورو de fósforo. Los ejemplos de complejos que satisfacen la fórmula anterior incluyen: $MgTiCl_5 \cdot 2CH_3COOC_2H_5$, $Mg_3Ti_2Cl_{12} \cdot 7CH_3COOC_2H_5$, $MgTiCl_5 \cdot 6C_2H_5OH$, $MgTiCl_5 \cdot 100CH_3OH$, $MgTiCl_5$ tetrahidrofurano, $MgTi_2Cl_{12} \cdot 7C_6H_5CN$, $MgTi_2Cl_{12} \cdot 6C_6H_5COOC_2H_5$, $MgTiCl_6 \cdot 2CH_3COOC_2H_5$, $MgTiCl_6 \cdot 6C_5H_5N$, $MgTiCl_5(OCH_3) \cdot 2CH_3COOC_2H_5$, $MgTiCl_5N(C_6H_5)_2 \cdot 3CH_3COOC_2H_5$, $MgTiBr_2Cl_4 \cdot 2(C_2H_5)_2O$, $MnTiCl_5 \cdot 4C_2H_5OH$, $Mg_3V_2Cl_{12} \cdot 7CH_3COOC_2H_5$, $MgZrCl_{16}$ tetrahidrofurano. Otros catalizadores pueden incluir catalizadores catiónicos tales como $AlCl_3$ y otros catalizadores de cobalto y hierro bien conocidos en la técnica.

Los compuestos de catalizador de metal de transición de tipo convencional descritos en la presente descripción pueden activarse con uno o más de los cocatalizadores de tipo convencional descritos a continuación.

55 Cocatalizadores convencionales y otros componentes

Los compuestos de cocatalizador de tipo convencional para los compuestos de catalizador de metal de transición de tipo convencional anteriores pueden representarse mediante la fórmula $M^3M^4X^2_cR^{3_{b-c}}$, donde M^3 es un metal del Grupo IA, IIA, IIB y IIIA de la tabla periódica de los elementos; M^4 es un metal del Grupo IA de la tabla periódica de los elementos; v es un número de desde 0 hasta 1; cada X^2 es cualquier halógeno; c es un número de desde 0 hasta 3; cada R^3 es un radical hidrocarbonado monovalente o hidrógeno; b es un número de desde 1 hasta 4; y donde b menos c es al menos 1. Otros compuestos de cocatalizador organometálicos de tipo convencional para los catalizadores de metal de transición de tipo convencional anteriores tienen la fórmula $M^3R^3_k$, donde M^3 es un metal del Grupo IA, IIA, IIB o IIIA, tal como litio, sodio, berilio, bario, boro, aluminio, zinc, cadmio y galio; k es igual a 1, 2 o 3 dependiendo de

la valencia de M^3 cuya valencia a su vez depende normalmente del Grupo particular al que M^3 pertenece; y cada R^3 puede ser cualquier radical hidrocarbonado monovalente.

Los ejemplos de compuestos de cocatalizador organometálicos de tipo convencional del Grupo IA, IIA y IIIA útiles con los compuestos de catalizador de tipo convencional descritos anteriormente incluyen metil-litio, butil-litio, dihexilmercurio, butilmagnesio, dietilcadmio, bencilpotasio, dietilzinc, tri-n-butilaluminio, diisobutil-etilboro, dietilcadmio, din-butilizinc y tri-n-amilboro, y, en particular, los alquilos de aluminio, tales como tri-hexilaluminio, trietilaluminio, trimetilaluminio y tri-isobutilaluminio. Otros compuestos de cocatalizador de tipo convencional pueden incluir mono-organohaluros e hidruros de metales del Grupo IIA, y mono- o diorganohaluros e hidruros de metales del Grupo IIA. Los ejemplos de tales compuestos de cocatalizador de tipo convencional pueden incluir bromuro de diisobutilaluminio, dicloruro de isobutilboro, cloruro de metilmagnesio, cloruro de etilberilio, bromuro de etilcalcio, hidruro de diisobutilaluminio, hidruro de metilcadmio, hidruro de dietilboro, hidruro de hexilberilio, hidruro de dipropilboro, hidruro de octilmagnesio, hidruro de butilizinc, hidruro de dicloroboro, hidruro de di-bromo-aluminio e hidruro de bromocadmio. Los compuestos de cocatalizador organometálicos de tipo convencional son conocidos por los expertos en la técnica y se puede encontrar una discusión más completa de estos compuestos en las patentes estadounidenses n.ºs 3.221.002 y 5.093.415.

Catalizadores de metaloceno

Los catalizadores de metaloceno pueden incluir compuestos de "medio sándwich" (es decir, al menos un ligando) y/o "sándwich completo" que tienen uno o más ligandos de Cp (ciclopentadienilo y ligandos isolobales a ciclopentadienilo) unidos a al menos un átomo de metal del Grupo 3 al Grupo 12, y uno o más grupos salientes unidos al al menos un átomo de metal. En lo sucesivo, estos compuestos se denominarán "metaloceno(s)" o "componente(s) de catalizador de metaloceno".

El uno o más componentes de catalizador de metaloceno pueden representarse mediante la fórmula (1):



El átomo de metal "M" del compuesto catalizador de metaloceno, como se describe a lo largo de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, se puede seleccionar del grupo que consiste en átomos de los Grupos 3 a 12 y átomos del Grupo de los lantánidos en una realización; y seleccionar del grupo que consiste en átomos de los Grupos 4, 5 y 6 en una realización aún más específica, y átomos de Ti, Zr, Hf en una realización aún más específica, y Zr en una realización aún más específica. Los grupos unidos al átomo metálico "M" son tales que los compuestos descritos a continuación en las fórmulas y estructuras son neutros, a menos que se indique lo contrario. El/los ligando(s) Cp forma(n) al menos un enlace químico con el átomo de metal M para formar el "compuesto catalítico de metaloceno". Los ligandos Cp son distintos de los grupos salientes unidos al compuesto catalítico porque no son altamente susceptibles a reacciones de sustitución/abstracción.

En una realización, M es como se ha descrito anteriormente; cada Q se une químicamente a M; cada grupo Cp se une químicamente a M; y n es 0 o un número entero de desde 1 hasta 4, o bien 1 o bien 2.

Los ligandos representados por Cp^A y Cp^B en la fórmula (1) pueden ser ligandos de ciclopentadienilo iguales o diferentes o ligandos isolobales a ciclopentadienilo, cualquiera o ambos de los cuales pueden contener heteroátomos y cualquiera o ambos de los cuales pueden estar sustituidos por un grupo R. En una realización, Cp^A y Cp^B se seleccionan independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo y derivados sustituidos de cada uno.

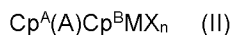
Independientemente, cada Cp^A y Cp^B de la fórmula (1) puede estar sin sustituir o sustituido con uno cualquiera o una combinación de grupos sustituyentes R. Ejemplos de grupos sustituyentes R como se usan en la estructura (1) incluyen radicales hidrógeno, hidrocarbilos, hidrocarbilos inferiores, hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbilos, alquilos, alquilos inferiores, alquilos sustituidos, heteroalquilos, alquencilos, alquencilos inferiores, alquencilos sustituidos, heteroalquencilos, alquencilos, alquencilos inferiores, alquencilos sustituidos, heteroalquencilos, alcoxilos, alcoxilos inferiores, ariloxilos, hidroxilos, alquiltios, alquilos tios inferiores, ariltios, tioxilos, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alquilarilos, alquilarilenos, haluros, haloalquilos, haloalquencilos, haloalquencilos, heteroalquilos, heterociclos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomos, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxycarbonilos, ariloxycarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquil-carbamoilos, aciloxilos, acilaminos, aroilaminos y combinaciones de los mismos.

Los ejemplos más específicos de sustituyentes alquilo R asociados con la fórmula (i) incluyen grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo, fenilo, metilfenilo y terc-butilfenilo y similares, incluidos todos sus isómeros, por ejemplo, terc-butilo e isopropilo. Otros radicales posibles incluyen alquilos y arilos sustituidos tales como, por ejemplo, fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, yodopropilo, bromohexilo, clorobencilo y radicales organometaloides sustituidos con hidrocarbilo que incluyen trimetilsililo, trimetilgermilo y metildietilsililo; y radicales organometaloides sustituidos con halocarbilo que incluyen tris(trifluorometil)sililo, metilbis(difluorometil)sililo, bromometildimetilgermilo; y radicales de boro disustituidos que incluyen dimetilboro por ejemplo; y radicales del Grupo

15 disustituídos, incluyendo dimetilamina, dimetilfosfina, difenilamina, metilfenilfosfina, radicales del Grupo 16, incluyendo metoxilo, etoxilo, propoxilo, fenoxilo, metilsulfuro y etilsulfuro. Otros sustituyentes R incluyen olefinas tales como sustituyentes olefinicamente insaturados que incluyen ligandos terminados en vinilo, por ejemplo 3-butenilo, 2-propenilo, 5-hexenilo. En una realización, al menos dos grupos R, dos grupos R adyacentes en una realización, se unen para formar una estructura de anillo que tiene de 3 a 30 átomos seleccionados del grupo que consiste en carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo, silicio, germanio, aluminio, boro y combinaciones de los mismos. Además, un grupo R sustituyente tal como 1-butanilo puede formar una asociación de unión al elemento M.

Cada X en la fórmula (1) se selecciona independientemente del grupo que consiste en: cualquier grupo saliente en una realización; iones halógenos, hidruros, hidrocarbilos, hidrocarbilos inferiores, hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbilos, alquilos, alquilos inferiores, alquilos sustituidos, heteroalquilos, alquenilos, alquenilos inferiores, alquenilos sustituidos, heteroalquenilos, alquinilos, alquinilos inferiores, alquinilos sustituidos, heteroalquinilos, alcoxis, alcoxis inferiores, ariloxis, hidroxilos, alquiltios, alquilos inferiores tios, ariltios, tioxis, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alcarilos, alcarilenos, haluros, haloalquilos, haloalquenilos, haloalquinilos, heteroalquilos, heterociclos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomos, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltios, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxycarbonilos, ariloxycarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquil-carbamoilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos, y combinaciones de los mismos. En otra realización, X es alquilos C₁ a C₁₂, alquenilos C₂ a C₁₂, arilos C₆ a C₁₂, alquilarilos C₇ a C₂₀, alcoxilos C₁ a C₁₂, ariloxilos C₆ a C₁₆, alquilariloxilos C₇ a C₁₈, fluoroalquilos C₁ a C₁₂, fluoroarilos C₆ a C₁₂ e hidrocarburos que contienen heteroátomos C₁ a C₁₂, y derivados sustituidos de los mismos. En algunas realizaciones, X se selecciona de iones hidruro, halógeno, alquilos C₁ a C₆, alquenilos C₂ a C₆, alquilarilos C₇ a C₁₈, alcoxilos C₁ a C₆, ariloxilos C₆ a C₁₄, alquilariloxilos C₇ a C₁₆, alquilcarboxilatos C₁ a C₆, alquilcarboxilatos C₁ a C₆ fluorados, arilcarboxilatos C₆ a C₁₂, alquilarilcarboxilatos C₇ a C₁₈, fluoroalquilos C₁ a C₆, fluoroalquenilos C₂ a C₆ y fluoroalquilarilos C₇ a C₁₈. En algunas realizaciones, X se selecciona de hidruro, cloruro, fluoruro, metilo, fenilo, fenoxi, benzoxi, tosilo, fluorometilos y fluorofenilos. En algunas realizaciones, X se selecciona de alquilos C₁ a C₁₂, alquenilos C₂ a C₁₂, arilos C₆ a C₁₂, alquilarilos C₇ a C₂₀, alquilos C₁ a C₁₂ sustituidos, arilos C₆ a C₁₂ sustituidos, alquilarilos C₇ a C₂₀ sustituidos y alquilos que contienen heteroátomos C₁ a C₁₂, arilos que contienen heteroátomos C₁ a C₁₂ y alquilarilos que contienen heteroátomos C₁ a C₁₂ en otra realización más específica; cloruro, fluoruro, alquilos C₁ a C₆, alquenilos C₂ a C₆, alquilarilos C₇ a C₁₈, alquilos C₁ a C₆ halogenados, alquenilos C₂ a C₆ halogenados, y alquilarilos C₇ a C₁₈ halogenados. En algunas realizaciones, X se selecciona de fluoruro, metilo, etilo, propilo, fenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, fluorometilos (mono-, di- y trifluorometilos) y fluorofenilos (mono-, di-, tri-, tetra- y pentafluorofenilos).

El compuesto y/o el componente de catalizador de metaloceno puede incluir los de fórmula (1) donde Cp^A y Cp^B están unidos con puente entre sí por al menos un grupo puente (A), de manera que la estructura se representa mediante la fórmula (II):



Estos compuestos puenteados representados por la fórmula (II) se conocen como "metalocenos con puente". Cp^A, Cp^B, M, X y n son tal como se definieron anteriormente para la fórmula (I); y donde cada ligando Cp está unido químicamente a M, y (A) se une químicamente a cada Cp. Los ejemplos de grupo puente (A) incluyen alquilos divalentes, alquilos inferiores divalentes, alquilos sustituidos divalentes, heteroalquilos divalentes, alquenilos divalentes, alquenilos inferiores divalentes, alquenilos sustituidos divalentes, heteroalquenilos divalentes, alquinilos divalentes, alquinilos inferiores divalentes, alquinilos sustituidos divalentes, heteroalquinilos divalentes, alcoxilos divalentes, alcoxilos inferiores divalentes, ariloxilos divalentes, alquiltios divalentes, alquiltios inferiores divalentes, ariltios divalentes, arilos divalentes, arilos divalentes sustituidos, heteroarilos divalentes, aralquilos divalentes, aralquilenos divalentes, alcarilos divalentes, alcarilenos divalentes, haloalquilos divalentes, haloalquenilos divalentes, haloalquinilos divalentes, heteroalquilos divalentes, heterociclos divalentes, heteroarilos divalentes, grupos que contienen heteroátomos divalentes, hidrocarbilos divalentes, hidrocarbilos divalentes inferiores, hidrocarbilos divalentes sustituidos, heterohidrocarbilos divalentes, sililos divalentes, borilos divalentes, fosfinos divalentes, fosfinas divalentes, aminos divalentes, aminas divalentes, éteres divalentes, tioéteres divalentes. Los ejemplos adicionales de grupo puente A incluyen grupos hidrocarbonados divalentes que contienen al menos un átomo del Grupo 13 a 16, tal como al menos uno de un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, aluminio, boro, germanio y estaño y combinaciones de los mismos; donde el heteroátomo también puede ser alquilo o arilo C₁ a C₁₂ sustituido para satisfacer la valencia neutra. El grupo puente (A) también puede contener grupos sustituyentes R como los definidos anteriormente para la fórmula (I), incluidos radicales halógenos y hierro. Ejemplos más específicos del grupo puente (A) están representados por alquilenos C₁ a C₆, alquilenos C₁ a C₆ sustituidos, oxígeno, azufre, R'₂C=, R'₂Si=, -Si(R'₁)₂Si(R'₂)-, R'₂Ge=, R'P= (donde "=" representa dos enlaces químicos), donde R' se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidruro, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, organometaloide sustituido con hidrocarbilo, organometaloide sustituido con halocarbilo, boro disustituido, átomos del Grupo 15 disustituidos, átomos del Grupo 16 sustituidos y radical halógeno; y donde dos o más R' pueden unirse para formar un anillo o sistema de anillos. El componente de catalizador de metaloceno con puente de fórmula (II) puede tener dos o más grupos puente (A).

Otros ejemplos del grupo puente (A) incluyen metileno, etileno, etilideno, propilideno, isopropilideno, difenilmetileno, 1,2-dimetiletileno, 1,2-difeniletileno, 1,1,2,2-tetrametiletileno, dimetilsililo, dietilsililo, metil-etilsililo, trifluorometilbutilsililo, bis(trifluorometil)sililo, di(n-butil)sililo, di(n-propil)sililo, di(i-propil)sililo, di(n-hexil)sililo,

diciclohexilsililo, difenilsililo, ciclohexilfenilsililo, t-butilciclohexilsililo, di(t-butilfenil)sililo, di(p-tolil)sililo, y los restos correspondientes donde el átomo de Si se reemplaza por un átomo de Ge o un átomo de C; dimetilsililo, dietilsililo, dimetilgermilo y dietilgermilo.

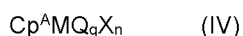
- 5 El grupo puente (A) también puede ser cíclico, comprendiendo, por ejemplo, de 4 a 10, de 5 a 7 miembros de anillo en una realización más específica. Los miembros del anillo pueden seleccionarse entre los elementos mencionados anteriormente, entre uno o más de B, C, Si, Ge, N y O en una realización específica. Los ejemplos de estructuras de anillo que pueden estar presentes como o parte del resto puente son ciclobutilideno, ciclopentilideno, ciclohexilideno, cicloheptilideno, ciclooctilideno y los anillos correspondientes donde uno o dos átomos de carbono se reemplazan por al menos uno de Si, Ge, N y O, en particular, Si y Ge. La disposición de unión entre el anillo y los grupos Cp puede ser o bien cis-, trans- o bien una combinación.

15 Los grupos puente (A) cíclicos pueden ser saturados o insaturados y/o llevar uno o más sustituyentes y/o fusionarse a una o más de otras estructuras de anillo. Si están presentes, el uno o más sustituyentes se seleccionan del grupo que consiste en hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo tal como metilo) y halógeno (por ejemplo, F, Cl) en una realización. El uno o más grupos Cp con los que se pueden fusionar opcionalmente los restos puente cíclicos anteriores pueden ser saturados o insaturados y se seleccionan del grupo que consiste en los que tienen de 4 a 10, más particularmente 5, 6 o 7 miembros del anillo (seleccionados del grupo que consiste en C, N, O y S en una realización específica) tales como, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo y fenilo. Además, estas estructuras de anillo pueden fusionarse, por ejemplo, en el caso de un grupo naftilo. Además, estas estructuras de anillo (opcionalmente fusionadas) pueden portar uno o más sustituyentes. Ejemplos ilustrativos de estos sustituyentes son grupos hidrocarbilo (particularmente alquilo) y átomos de halógeno.

25 Los ligandos Cp^A y Cp^B de fórmula (I) y (II) son diferentes entre sí en una realización, y los mismos en otra realización.

Los componentes de catalizador de metalloceno pueden incluir compuestos de metalloceno monoligando (por ejemplo, componentes de catalizador de monociclopentadienilo) tal como se describe en WO 93/08221, por ejemplo.

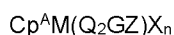
30 El al menos un componente de catalizador de metalloceno puede ser un metalloceno "medio sándwich" no puenteado representado por la fórmula (IV):



35 donde Cp^A se define como para los grupos Cp en (1) y es un ligando que está unido a M; cada X se une químicamente a M; Q también se une a Cp^A en una realización; X es un grupo saliente como se ha descrito anteriormente en (I); n varía de 0 a 3, y es 1 o 2 en una realización; q varía de 0 a 3, y es 1 o 2 en una realización. En una realización, Cp^A se selecciona del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo, versión sustituida de los mismos y combinaciones de los mismos.

40 En la fórmula (IV), Q se selecciona del grupo que consiste en ROO-, RO-, R(O)-, -NR-, -CR₂-, -S-, -NR₂-, -CR₃-, -SR-, -SiR₃-, PR₂-, -H, y grupos arilo sustituidos y no sustituidos, donde R se selecciona del grupo que consiste en hidrocarbilos, hidrocarbilos inferiores hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbilos, alquilos, alquilos inferiores, alquilos sustituidos, heteroalquilos, alquenilos, alquenilos inferiores, alquenilos sustituidos, heteroalquenilos, alquinos, alquinos inferiores, alquinos sustituidos, heteroalquinos, alcoxilos, alcoxilos inferiores, ariloxilos, hidroxilos, alquiltios, alquilos inferiores tios, ariltios, tioxilios, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alquilarilos, alquilarilenos, haluros, haloalquilos, haloalquenilos, haloalquiniolos, heteroalquilos, heterociclos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomos, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidos, alcocarbonilos, ariloxicarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquil-carbamoilos, aciloxilos, acilaminos, aroilaminos y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, R se selecciona de alquilos C₁ a C₆, arilos C₆ a C₁₂, alquilaminas C₁ a C₆, alquilarilaminas C₆ a C₁₂, alcoxilis C₁ a C₆ y ariloxilis C₆ a C₁₂. Los ejemplos de Q incluyen carbamatos C₁ a C₁₂, carboxilatos C₁ a C₁₂ (por ejemplo, pivalato), alilos C₂ a C₂₀ y restos heteroalilo C₂ a C₂₀.

55 Descritos de otra manera, los metallocenos "medio sándwich" anteriores pueden describirse como en la fórmula (II), tal como se describe en, por ejemplo, la patente US-6.069.213:



o



donde M, Cp^A, X y n son como se definieron anteriormente;

65 Q₂GZ forma una unidad ligando polidentada (por ejemplo, pivalato), donde al menos uno de los grupos Q forma un enlace con M, y se define de tal manera que cada Q se selecciona independientemente del grupo que consiste en -O-, -NR-, -CR₂- y -S-; G es o bien carbono o bien silicio; y Z se selecciona del grupo que consiste en R, -OR, -NR₂-, -CR₃-, -SR-, -SiR₃,

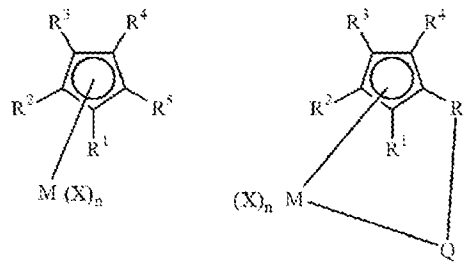
-PR₂, e hidruro, siempre que cuando Q es -NR-, entonces Z se selecciona del grupo que consiste en -OR, -NR₂, -SR, -SiR₃, -PR₂; y siempre esa valencia neutra para Q se cumple con Z; y donde cada R se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrocarbilos, hidrocarbilos inferiores, hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbilos, alquilo, alquilo inferior, alquilo sustituido, heteroalquilo, alqueno, alqueno inferior, alqueno sustituido, heteroalqueno, alquino, alquino inferior, alquino sustituido, heteroalquino, alcoilo, alcoilo inferior, arilo, arilo inferior, arilo sustituido, heteroarilo, aralquilo, aralqueno, aralqueno inferior, aralqueno sustituido, heteroaralqueno, haloalquilo, haloalqueno, haloalqueno inferior, haloalqueno sustituido, heteroalquilo, heterociclo, heteroarilo, grupos que contienen heteroátomos, sililo, borilo, fosfino, fosfina, amina, amina, cicloalquilo, acilo, aroilo, alquiltio, dialquilamina, alquilamido, alcocarbonilo, ariloxicarbonilo, carbamoilo, alquil- y dialquil-carbamoilo, aciloxilo, acilamino, aroilamino y combinaciones de los mismos. En otra realización, R se selecciona del grupo que consiste en grupos que contienen heteroátomos C₁ a C₁₀, alquilo C₁ a C₁₀, arilo C₆ a C₁₂, alquilarilo C₆ a C₁₂, alcoilo C₁ a C₁₀ y arilo C₆ a C₁₂;

n es 1 o 2 en una realización específica;

T es un grupo puente seleccionado del grupo que consiste en alqueno C₁ a C₁₀, arileno C₆ a C₁₂ y grupos que contienen heteroátomos C₁ a C₁₀ y grupos heterocíclicos C₆ a C₁₂; donde cada grupo T une en puente grupos "Cp^AM(Q₂GZ)X_n" adyacentes, y está unido químicamente a los grupos Cp^A;

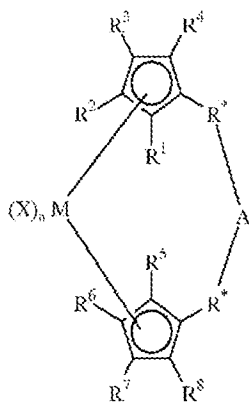
m es un número entero de 1 a 7; m es un número entero de 2 a 6 en una realización más específica.

El componente de catalizador de metalloceno se puede describir más particularmente en las estructuras (VIa), (VIb), (VIc), (VIe) y (VIe) y (Vif):

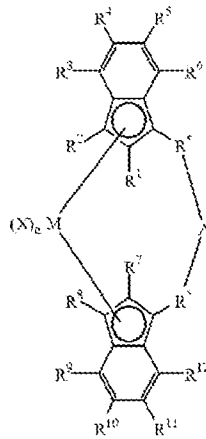


(VIa-i)

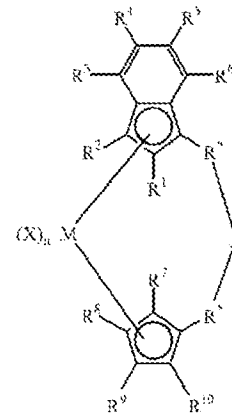
(VIa-ii)



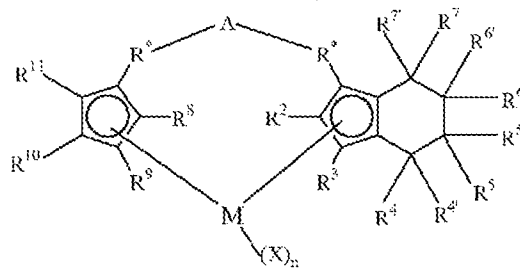
(VIb)



(VIc)

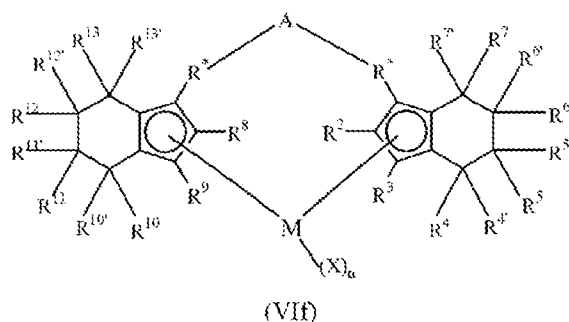


(VIe)



(VIc)

25



donde en las estructuras (VIa) a (VI f), M se selecciona del grupo que consiste en átomos del Grupo 3 al Grupo 12, se selecciona del grupo que consiste en átomos del Grupo 3 al Grupo 10, se selecciona del grupo que consiste en átomos del Grupo 3 al Grupo 6, se selecciona del grupo que consiste en átomos del Grupo 4, se selecciona del grupo que consiste en Zr y Hf, o es Zr; donde Q en (VIa) a (VI f) se selecciona del grupo que consiste en hidrocarbilos, hidrocarbilos inferiores, hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbilos, alquilos, alquilos inferiores, alquilos sustituidos, heteroalquilos, alquilenilos, alquilenilos inferiores, alquilenilos sustituidos, heteroalquilenilos, alquilenilos, alquilenilos inferiores, alquilenilos sustituidos, heteroalquilenilos, alcoxis, alcoxis inferiores, ariloxis, hidroxilos, alquiltios, alquilos inferiores tios, ariltios, tioxis, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alcarilos, alcarilenos, haluros, haloalquilos, haloalquilenilos, haloalquilenilos, heteroalquilos, heterociclos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomos, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxycarbonilos, ariloxycarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquil-carbamoilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos, alquilenos, arilos, arilenos, alcoxis, ariloxis, aminas, arilaminas (por ejemplo, piridil) alquilaminas, fosfinas, alquilfosfinas, alquilos sustituidos, arilos sustituidos, alcoxis sustituidos, ariloxis sustituidos, aminas sustituidas, alquilaminas sustituidas, fosfinas sustituidas, alquilfosfinas sustituidas, carbamatos, heteroalilos, carboxilatos (los ejemplos de carbamatos y carboxilatos adecuados incluyen acetato de trimetilo, acetato de trimetilo, acetato de metilo, p-toluato, benzoato, dietilcarbamato, y dimetilcarbamato), alquilos fluorados, arilos fluorados, y alquilcarboxilatos fluorados; donde los grupos saturados que definen Q comprenden de 1 a 20 átomos de carbono en una realización; y donde los grupos aromáticos comprenden de 5 a 20 átomos de carbono en una realización; donde R* puede seleccionarse de alquilos divalentes, alquilos inferiores divalentes, alquilos sustituidos divalentes, heteroalquilos divalentes, alquilenilos divalentes, alquilenilos inferiores divalentes, alquilenilos sustituidos divalentes, heteroalquilenilos divalentes, alquilenilos divalentes, alquilenilos inferiores divalentes, alquilenilos sustituidos divalentes, heteroalquilenilos divalentes, alcoxilos divalentes, alcoxilos inferiores divalentes, ariloxilos divalentes, alquiltios divalentes, alquiltios inferiores divalentes, ariltios divalentes, arilos divalentes, arilos divalentes sustituidos, heteroarilos divalentes, aralquilenos divalentes, aralquilenos divalentes, alcarilos divalentes, alcarilenos divalentes, haloalquilenos divalentes, haloalquilenilos divalentes, haloalquilenilos divalentes, heteroalquilenos divalentes, heterociclos divalentes, heteroarilos divalentes, grupos que contienen heteroátomos divalentes, hidrocarbilos divalentes, hidrocarbilos divalentes inferiores, hidrocarbilos divalentes sustituidos, heterohidrocarbilos divalentes, sililos divalentes, borilos divalentes, fosfinos divalentes, fosfinas divalentes, aminos divalentes, aminas divalentes, éteres divalentes, tioéteres divalentes. Además, R* puede ser del grupo de los hidrocarbilenos divalentes y los hidrocarbilenos que contienen heteroátomos; seleccionado del grupo que consiste en alquilenos, alquilenos sustituidos e hidrocarbilenos que contienen heteroátomos; seleccionado del grupo que consiste en alquilenos C₁ a C₁₂, alquilenos sustituidos C₁ a C₁₂ e hidrocarbilenos que contienen heteroátomos C₁ a C₁₂; o seleccionado del grupo que consiste en alquilenos C₁ a C₄. Ambos grupos R* pueden ser idénticos en las estructuras (VI f);

A es como se ha descrito anteriormente para (A) en la estructura (II), y más particularmente, se puede seleccionar del grupo que consiste en un enlace químico, -O-, -S-, -SO₂-, -NR-, =SiR₂, =GeR₂, =SnR₂, -R₂SiSiR₂-, RP=, alquilenos C₁ a C₁₂, alquilenos C₁ a C₁₂ sustituidos, hidrocarburos cíclicos C₄ a C₁₂ divalentes y grupos arilo sustituidos y no sustituidos en una realización; se selecciona del grupo que consiste en hidrocarburos cíclicos C₅ a C₈, -CH₂CH₂-, =CR₂ y =SiR₂; donde y R se selecciona del grupo que consiste en alquilos, cicloalquilos, arilos, alcoxis, fluoroalquilos e hidrocarburos que contienen heteroátomos; R se selecciona del grupo que consiste en alquilos C₁ a C₆, fenilos sustituidos, fenilo y alcoxilos C₁ a C₆; o R se selecciona del grupo que consiste en metoxilo, metilo, fenoxilo y fenilo; donde A puede estar ausente en otra realización, en cuyo caso cada R* se define como para R¹-R¹³; cada X es como se ha descrito anteriormente en (I); n es un número entero de 0 a 4, y de 1 a 3 en otra realización, y 1 o 2 en otra realización; y R¹ a R¹³ son independientemente seleccionados del grupo que consiste en radicales de hidrógeno, hidrocarbilos, hidrocarbilos inferiores, hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbilos, alquilos, alquilos inferiores, alquilos sustituidos, heteroalquilos, alquilenilos, alquilenilos inferiores, alquilenilos sustituidos, heteroalquilenilos, alquinos, alquinos inferiores, alquinos sustituidos, heteroalquinos, alquinos, alquinos inferiores, alquilos sustituidos, heteroalquilos, alcoxilos, alcoxilos inferiores, ariloxilos, hidroxilos, alquiltios, alquilos inferiores, tios, ariltios, tioxis, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alquilarilos, alquilarilenos, halogenuros, haloalquilos, haloalquilenilos, haloalquilenilos, heteroalquilos, heterociclos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomos, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxycarbonilos, ariloxycarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquil-carbamoilos, aciloxilos, acilaminos, aroilaminos, a través de R¹³ también pueden seleccionarse independientemente de alquilos C₁ a C₁₂, alquilenilos C₂ a C₁₂, arilos C₆

a C₁₂, alquilarilos C₇ a C₂₀, alcoxilos C₁ a C₁₂, fluoroalquilos C₁ a C₁₂, fluoroarilos C₆ a C₁₂ e hidrocarburos que contienen heteroátomos de C₁ a C₁₂ y derivados sustituidos de los mismos; seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno radical, radical flúor, radical cloro, radical bromo, alquilos C₁ a C₆, alquilarilos C₇ a C₁₈, fluoroalquilos C₁ a C₆, fluoroalquilarilos C₇ a C₁₈; o grupos radicales de hidrógeno, radicales de flúor, radicales de cloro, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, butilo terciario, hexilo, fenilo, 2,6-di-metilfenilo y 4-terc-butilfenilo; donde los grupos R adyacentes pueden formar un anillo, saturado, parcialmente saturado o completamente saturado.

La estructura del componente de catalizador de metaloceno representado por (VIa) puede tomar muchas formas, tal como se describe, por ejemplo, en los documentos US 5.026.798, US 5.703.187 y US 5.747.406, que incluye una estructura dímero u oligomérica, tal como se describe en, por ejemplo, los documentos US 5.026.798 y US 6.069.213.

Para el metaloceno representado en (VI d), R¹ y R² pueden formar un sistema de anillo de carbono de 6 miembros conjugado que puede o no estar sustituido.

Se contempla que los componentes catalizadores de metaloceno descritos anteriormente incluyan sus isómeros estructurales u ópticos o enantioméricos (mezcla racémica), o pueden ser un enantiómero puro.

Como se usa en la presente descripción, un único componente de catalizador de metaloceno sustituido asimétricamente con puente que tiene un isómero racémico y/o meso no constituye, por sí mismo, al menos dos componentes de catalizador de metaloceno con puente diferentes.

El “compuesto catalizador de metaloceno”, también denominado en la presente descripción como el “componente de catalizador de metaloceno” puede comprender cualquier combinación de cualquier realización descrita en la presente descripción.

Los compuestos de metaloceno y catalizadores son conocidos en la técnica y uno o más pueden utilizarse en la presente descripción. Los metalocenos adecuados incluyen todos los metalocenos descritos y referenciados en las patentes estadounidenses citadas anteriormente, así como los descritos y referenciados en las patentes US-7.179.876, 7.169.864, 7.157.531, 7.129.302, 6.995.109, 6.958.306, 6.884.748, 6.689.847, la publicación de solicitud de patente US 2007/0055028 y las solicitudes PCT publicadas n.º WO 97/22635, WO 00/699/22, WO 01/30860, WO 01/30861, WO 02/46246, WO 02/50088, WO 04/026921 y WO 06/019494. Los catalizadores adecuados para su uso en la presente descripción incluyen los referenciados en las patentes US-6.309.997, US-6.265.338, la publicación de solicitud de patente US 2006/019925 y los siguientes artículos: Chem Rev 2000, 100, 1253, Resconi; Chem Rev 2003, 103, 283; Chem Eur. J. 2006, 12, 7546 Mitsui; J Mol Catal A 2004, 213, 141; Macromol Chem Phys, 2005, 206, 1847; y J Am Chem Soc 2001, 123, 6847.

Catalizadores que contienen el Grupo 15

La composición de catalizador puede incluir uno o catalizadores de metaloceno como se ha descrito anteriormente y/u otros catalizadores de poliolefina convencionales, así como catalizadores que contienen átomos del Grupo 15 descritos a continuación.

Los catalizadores “que contienen átomos del Grupo 15” o los catalizadores “que contienen átomos del Grupo 15” pueden incluir complejos de átomos metálicos de los Grupos 3 a 12, en los que el átomo metálico tiene de 2 a 8 coordenadas, y la fracción o fracciones de coordinación incluyen al menos dos átomos del Grupo 15 y hasta cuatro átomos del Grupo 15. En una realización, el componente de catalizador que contiene el Grupo 15 es un complejo de un metal del Grupo 4 y de uno a cuatro ligandos de modo que el metal del Grupo 4 tiene al menos 2 coordenadas, incluyendo la fracción o fracciones de coordinación al menos dos nitrógenos. Compuestos representativos que contienen el Grupo 15 se describen, por ejemplo, en los documentos WO 99/01460, EP A1 0 893 454, patentes estadounidenses n.ºs 5.318.935, 5.889.128, 6.333.389 B2 y 6.271.325 B1.

Los componentes catalizadores del Grupo 15 pueden incluir complejos de iminofenol del Grupo 4, complejos de bis(amida) del Grupo 4 y complejos de piridil-amida del Grupo 4 que sean activos para la polimerización de olefinas en cualquier grado. El componente catalizador que contiene el Grupo 15 puede incluir un compuesto de bisamida tal como [(2,3,4,5,6 Me₅C₆)NCH₂CH₂]₂NH₂ZrB₂.

Catalizadores mixtos

También está dentro de la descripción que un tipo de compuesto catalizador descrito anteriormente se puede combinar con otro tipo de compuesto catalizador descrito en la presente descripción con uno o más activadores o métodos de activación descritos a continuación.

Se describe además que se pueden combinar otros catalizadores con los compuestos de catalizador de metaloceno de la descripción. Por ejemplo, las patentes estadounidenses n.ºs 4.937.299, 4.935.474, 5.281.679, 5.359.015, 5.470.811 y 5.719.241.

Además, pueden usarse uno o más compuestos de catalizador de metaloceno o sistemas catalíticos en combinación con uno o más compuestos de catalizador o sistemas catalíticos de tipo convencional. Se describen ejemplos de catalizadores mixtos y sistemas catalíticos en las patentes estadounidenses n.ºs 4.159.965, 4.325.837, 4.701.432, 5.124.418, 5.077.255, 5.183.867, 5.391.660, 5.395.810, 5.691.264, 5.723.399 y 5.767.031 y la publicación PCT WO 96/23010 publicada el 1 de agosto de 1996.

Se contempla además que pueden combinarse dos o más catalizadores de metales de transición de tipo convencional con uno o más cocatalizadores de tipo convencional. Ejemplos de catalizadores mixtos de metales de transición de tipo convencional se describen en, por ejemplo, las patentes estadounidenses n.ºs 4.154.701, 4.210.559, 4.263.422, 4.672.096, 4.918.038, 5.198.400, 5.237.025, 5.408.015 y 5.420.090.

Activadores y métodos de activación para compuestos catalizadores

Un activador se define en sentido amplio como cualquier combinación de reactivos que aumenta la velocidad a la que un compuesto de metales de transición oligomeriza o polimeriza monómeros insaturados, tales como las olefinas. Los compuestos de catalizadores pueden activarse para la catálisis por oligomerización y/o polimerización de cualquier manera suficiente para permitir la coordinación o la oligomerización y/o polimerización catiónica.

El activador puede ser una base de Lewis, tal como, por ejemplo, éter dietílico, éter dimetílico, etanol o metanol. Otros activadores que pueden usarse incluyen los descritos en el documento WO 98/07515, tales como fluoroaluminato de tris(2,2',2''-nonafluorobifenilo).

Pueden usarse combinaciones de activadores. Por ejemplo, los alumoxanos y los activadores ionizantes pueden utilizarse en combinaciones, véanse, por ejemplo, los documentos EP-B1 0 573 120, WO 94/07928 y WO 95/14044 y las patentes estadounidenses n.ºs 5.153.157 y 5.453.410. El documento WO 98/09996 describe la activación de compuestos de catalizador de metaloceno con percloratos, yodatos y yodatos que incluyen sus hidratos. El documento WO 98/30602 y el documento WO 98/30603 describen el uso de litio (2,2'-bisfenil-ditrimetilsilicato).4THF como activador para un compuesto de catalizador de metaloceno. El documento WO 99/18135 describe el uso de activadores de organoboroaluminio. El documento EP-B 1-0-781-299 describe el uso de una sal de sillio en combinación con un anión compatible no coordinante. El documento WO 2007/024773 sugiere el uso de soportes activadores que pueden comprender un óxido sólido tratado químicamente, mineral de arcilla, mineral de silicato o cualquier combinación de los mismos. Además, los métodos de activación tales como el uso de radiación (véase el documento EP-B 1-0-615-981) y oxidación electroquímica también se contemplan como métodos de activación para los fines de convertir el compuesto de catalizador de metaloceno neutro o precursor en un catión de metaloceno capaz de polimerizar olefinas. Otros activadores o métodos para activar un compuesto de catalizador de metaloceno se describen, por ejemplo, en las patentes estadounidenses n.ºs 5.849.852, US-5.859.653 y US-5.869.723 y el documento PCT WO 98/32775.

Los alumoxanos también pueden utilizarse como activador en la composición de catalizador. Los alumoxanos son generalmente compuestos oligoméricos que contienen subunidades $-Al(R)-O-$, donde R es un grupo alquilo. Los ejemplos de alumoxanos incluyen metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado (MMAO), etilalumoxano e isobutilalumoxano. Los alquilalumoxanos y los alquilalumoxanos modificados son adecuados como activadores del catalizador, particularmente cuando el ligando extraíble es un haluro. También se pueden usar mezclas de diferentes alumoxanos y alumoxanos modificados. Para descripciones adicionales, véanse las patentes estadounidenses n.ºs 4.665.208, US-4.952.540, US-5.041.584, US-5.091.352, US-5.206.199, US-5.204.419, US-4.874.734, US-4.924.018, US-4.908.463, US-4.968.827, US-5.329.032, US-5.248.801, US-5.235.081, US-5.157.137, US-5.103.031 y EP-0-561-476 A1, EP 0-594-218 A1 y los documentos WO 94/10476 A, EP 0-594-218 A1 y WO 94/10180.

Los aluminoxanos pueden producirse mediante la hidrólisis del respectivo compuesto de trialkilaluminio. El MMAO puede producirse mediante la hidrólisis de trimetilaluminio y un trialkilaluminio superior, tal como triisobutilaluminio. Los MMAO son generalmente más solubles en disolventes alifáticos y más estables durante el almacenamiento. Existen diversos métodos para preparar alumoxano y alumoxanos modificados, de los cuales se describen ejemplos en, por ejemplo, las patentes estadounidenses n.ºs 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031, 5.391.793, 5.391.529, 5.693.838, 5.847.177, 5.854.166, 5.746.256 y 5.939.346 y las publicaciones europeas EP-A-0 561 476, EP-B1-0 279 586, EP-A-0 594-218 y EP-B1-0 586 665, WO 94/10180 y WO 99/15534. Se puede usar metilalumoxano visualmente transparente. Se puede filtrar un alumoxano turbio o gelificado para producir una solución transparente o se puede decantar el alumoxano transparente a partir de la solución turbia. Otro alumoxano es un cocatalizador de metilalumoxano modificado (MMAO) de tipo 3A (disponible comercialmente en Akzo Chemicals, Inc. con el nombre comercial de Modified Methylalumoxane type 3A, descrito en la patente US-5.041.584).

Un activador ionizante o estequiométrico, neutro o iónico, como tri(n-butil)amonio tetrakis(pentafluorofenil) boro, un precursor metaloide de boro trisperfluorofenil o un precursor metaloide de boro trisperfluoronaptil, aniones heteroborano polihalogenados (véase, por ejemplo, WO 98/43983), ácido bórico (véase, por ejemplo, la patente US-

5.942.459) o combinaciones de las mismas. Los activadores neutros o iónicos pueden usarse solos o en combinación con activadores de alumoxano o alumoxano modificado.

Los ejemplos de activadores estequiométricos neutros pueden incluir boro, telurio, aluminio, galio e indio trisustituidos o mezclas de los mismos. Los tres grupos sustituyentes pueden seleccionarse cada uno independientemente del grupo de alquilos, alqueniilos, halógeno, alquilos sustituidos, arilos, arilhaluros, alcoxilo y haluros. Los tres grupos sustituyentes pueden seleccionarse independientemente del grupo de halógeno, arilos mono o multicíclicos (incluyendo halosustituidos), alquilos y compuestos alqueniilo y mezclas de los mismos; en una clase de realizaciones se encuentran grupos alqueniilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, grupos alcoxi que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y grupos arilo que tienen de 3 a 20 átomos de carbono (incluyendo arilos sustituidos). Alternativamente, los tres grupos son alquilos que tienen 1 a 4 grupos carbono, fenilo, naftilo o mezclas de los mismos. Los tres grupos pueden ser grupos arilo halogenados, en una realización fluorados. En otras realizaciones ilustrativas, el activador estequiométrico neutro es trisperfluorofenil boro o trisperfluoronaftil boro.

Los compuestos activadores estequiométricos iónicos pueden contener un protón activo, o algún otro catión asociado con, pero no coordinado a, o que solo se coordina de manera suelta con el ion restante del compuesto ionizante. Tales compuestos se describen, por ejemplo, en las publicaciones europeas EP-A-0 570 982, EP-A-0 520 732, EP-A-0 495 375, EP-B1-0 500 944, EP-A-0 277 003 y EP-A-0 277 004, y en las patentes estadounidenses n.ºs 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197, 5.241.025, 5.384.299 y 5.502.124.

Soportes

Los compuestos de catalizador descritos anteriormente pueden combinarse con uno o más soportes usando uno de los métodos de soporte bien conocidos en la técnica o como se describe a continuación. Por ejemplo, el compuesto de catalizador puede usarse en una forma soportada, tal como, depositada sobre, en contacto con o incorporada dentro, adsorbida o absorbida en, o sobre el soporte.

Como se usa en la presente descripción, el término “soporte” se refiere a compuestos que comprenden óxidos y cloruros del Grupo 2, 3, 4, 5, 13 y 14. Los soportes adecuados incluyen, por ejemplo, sílice, magnesia, titanía, circonia, montmorillonita, filosilicato, alúmina, sílice-alúmina, sílice-cromo, sílice-titanía, cloruro de magnesio, grafito, magnesia, titanía, circonia, montmorillonita y filosilicato.

El soporte puede poseer un tamaño de partículas promedio en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 500 μm , o de aproximadamente 1 a aproximadamente 200 μm , o de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 μm , o de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 μm .

El soporte puede tener un tamaño de poro promedio en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 1000 Å, o de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 Å, o de 75 a aproximadamente 350 Å.

El soporte puede tener una superficie específica en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 700 m^2/g , o de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 m^2/g , o de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 m^2/g .

El soporte puede tener un volumen de poro en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0 cc/g , o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,5 cc/g , o de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3,0 cc/g .

El soporte, tal como un óxido inorgánico, puede tener una superficie específica en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 700 m^2/g , un volumen de poro en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0 cc/g y un tamaño de partículas promedio en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 500 μm . Alternativamente, el soporte puede tener una superficie específica en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 m^2/g , un volumen de poro de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,5 cc/g , y un tamaño de partículas promedio de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 μm . En algunas realizaciones, la superficie específica del soporte está en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 m^2/g y el soporte tiene un volumen de poro de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3,0 cc/g y un tamaño de partículas promedio de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 μm .

Los compuestos catalizadores pueden estar soportados en los mismos o distintos soportes junto con un activador, o el activador puede usarse en forma no soportada, o puede depositarse en un soporte diferente del compuesto de catalizador soportado.

Existen diversos otros métodos en la técnica para soportar un compuesto de catalizador para polimerización. Por ejemplo, los compuestos de catalizador de metaloceno pueden contener un ligando unido a polímero como se describe, por ejemplo, en las patentes estadounidenses n.ºs 5.473.202 y 5.770.755; el catalizador puede secarse por pulverización como se describe, por ejemplo, en la patente US-5.648.310; el soporte utilizado con el catalizador puede funcionalizarse como se describe en la publicación europea EP-A-0 802 203, o se selecciona al menos un sustituyente o grupo saliente como se describe en la patente US-5.688.880.

Composiciones de catalizador y activadora

5 Como se ha indicado anteriormente, una “composición de catalizador” incluye uno o más componentes de catalizador utilizados para polimerizar olefinas y también puede incluir al menos un activador o, alternativamente, al menos un cocatalizador. Una composición de catalizador también puede incluir otros componentes, por ejemplo soportes, y no se limita al componente de catalizador y/o activador o cocatalizador solo o en combinación. La composición de catalizador puede incluir cualquier número adecuado de componentes de catalizador en cualquier combinación tal como se describe en la presente descripción, así como cualquier activador o cocatalizador en cualquier combinación tal como se describe en la presente descripción.

También se entenderá que una “composición de catalizador” también puede contener uno o más componentes conocidos en la técnica para reducir o eliminar las incrustaciones del reactor.

15 Como se usa en la presente descripción, el término “composición activadora” es cualquier composición que comprende uno o más activadores o cocatalizadores capaces de activar un catalizador para polimerizar olefinas. Una composición activadora también puede incluir otros componentes, por ejemplo, soportes, y no se limita al activador o cocatalizador solo o en combinación. La composición activadora puede incluir cualquier cantidad adecuada de componentes activadores en cualquier combinación como se describe en la presente descripción.

20 También se entenderá que una “composición activadora” también puede contener uno o más componentes conocidos en la técnica para reducir o eliminar las incrustaciones del reactor.

Composiciones de continuidad

25 Como se usa en la presente descripción, el término “composición de continuidad” es una composición que comprende uno o más componentes o aditivos o coadyuvantes, tales como sólidos o líquidos, que son útiles en procesos de polimerización en fase gaseosa o en fase de suspensión para reducir o eliminar las incrustaciones del reactor, donde el “ensuciamiento” puede manifestarse por cualquier número de fenómenos que incluyen el laminado de las paredes del reactor, el taponamiento de las líneas de entrada y salida, la formación de grandes aglomerados u otras formas de alteraciones del reactor conocidas en la técnica.

35 Es común a las composiciones de continuidad descritas en la presente descripción el hecho de que comprenden al menos una sal carboxilato de metal que se modifica y/o que se ha puesto en contacto con al menos una amina grasa fundida.

40 Como se usa en la presente descripción, el término “amina grasa fundida” se refiere a una amina grasa que está sustancialmente en estado líquido. Dependiendo del punto de fusión de la amina grasa, se entenderá que una amina grasa puede ser un líquido a temperatura ambiente. Alternativamente, una amina grasa puede ser un sólido o una cera a temperatura ambiente. La aplicación de calor puede convertir adecuadamente aminas grasas sólidas o cerosas en líquidos. El término “amina grasa fundida” abarca aminas grasas que son líquidas a temperatura ambiente y también aminas grasas que son líquidas a temperaturas superiores a la ambiente. Las aminas grasas que se encuentran en estado líquido, ya sea a temperatura ambiente o a una temperatura superior a la ambiente, pueden permanecer como líquidos cuando se suspenden en un vehículo líquido adecuado. Por ejemplo, cuando una amina grasa sólida se funde a una temperatura superior a la temperatura ambiente y la amina grasa líquida resultante se añade a un vehículo líquido que está a una temperatura más baja, entonces puede resultar una dispersión o emulsión líquida. Se entenderá que el término “amina grasa fundida” incluye dispersiones de aminas grasas líquidas en vehículos líquidos adecuados, por ejemplo, dispersiones de aminas grasas líquidas en aceite mineral.

50 La al menos una amina grasa puede estar presente en la composición de continuidad de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 90 % en peso, con respecto al peso total de la composición de continuidad. Dentro de este intervalo, la al menos una amina grasa puede estar presente en la composición de continuidad preferiblemente en más de o igual a aproximadamente 0,5 %, o 5 %, o 10 %, o 20 %, o 30 %, o 40 %, o 50 %, o 60 % o 70 %, u 80 %, con respecto al peso total de la composición de continuidad. También dentro de este intervalo, la al menos una amina grasa puede estar presente en la composición de continuidad preferiblemente en menos de o igual a aproximadamente 75 %, o 65 %, o 55 %, o 45 %, o 35 %, o 25 %, o 15 %, con respecto al peso total de la composición de continuidad. La al menos una amina grasa puede estar presente en la composición de continuidad en una cantidad en el intervalo que comprende cualquier límite superior e inferior descrito anteriormente.

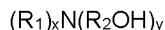
60 La al menos una sal carboxilato de metal puede estar presente en la composición de continuidad de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 90 % en peso, con respecto al peso total de la composición de continuidad. Dentro de este intervalo, la al menos una sal carboxilato de metal puede estar presente en la composición de continuidad en más de o igual a aproximadamente 0,5 %, o 5 %, o 10 %, o 20 %, o 30 %, o 40 %, o 50 %, o 60 % o 70 %, u 80 %, con respecto al peso total de la composición de continuidad. También dentro de este intervalo, la al menos una sal carboxilato de metal puede estar presente en la composición de continuidad en menos de o igual a aproximadamente 75 %, o 65 %, o 55 %, o 45 %, o 35 %, o 25 %, o 15 %, con respecto al peso total de la composición de continuidad.

65

ES 2 980 063 T3

La al menos una sal carboxilato de metal puede estar presente en la composición de continuidad en una cantidad en el intervalo que comprende cualquier límite superior e inferior descritos anteriormente.

La al menos una amina grasa puede estar representada por la fórmula:



donde

R₁ es un radical hidrocarbilo que tiene de 9 a 40 átomos de carbono;

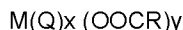
R₂ es un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono; y

x tiene un valor de 1 o 2 y x + y = 3.

R₁ puede ser un radical hidrocarbilo que tiene de 14 a 26 átomos de carbono. R₂ puede ser metilo, etilo, n-propilo, n-butilo o iso-propilo. R₁ también puede ser un radical hidrocarbilo que tiene de 14 a 26 átomos de carbono y R₂ puede ser etilo. Un ejemplo de una amina grasa es octadecil-bis(2-hidroxietyl)amina.

Como se usa en la presente descripción, el término "sal carboxilato de metal" es cualquier sal de ácido mono- o di- o tricarboxílico con una parte de metal de la Tabla Periódica de los Elementos. Los ejemplos incluyen sales de ácidos carboxílicos cíclicos saturados, insaturados, alifáticos, aromáticos o saturados. Los ejemplos del ligando de carboxilato incluyen acetato, propionato, butirato, valerato, pivalato, caproato, isobutilacetato, t-butilacetato, caprilato, heptanato, pelargonato, undecanoato, oleato, octoato, palmitato, miristato, margarato, estearato, aracato y tercosanoato. Los ejemplos de la parte de metal incluyen un metal de la Tabla Periódica de los Elementos seleccionado del grupo de Al, Mg, Ca, Sr, Sn, Ti, V, Ba, Zn, Cd, Hg, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Li y Na.

La sal de metal de carboxilato puede representarse mediante la siguiente fórmula general:



donde M es un metal del Grupo 3 al 16 y las series de lantánidos y actínidos, preferiblemente de los Grupos 8 a 13, más preferiblemente del Grupo 13, siendo el aluminio el más preferido; Q es halógeno, hidrógeno, un grupo hidroxilo o hidróxido, alquilo, alcoxi, arilo, siloxi, silano o sulfonato; R es un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 100 átomos de carbono; y x es un número entero de 0 a 3 e y es un número entero de 1 a 4 y la suma de x e y es igual a la valencia del metal.

R en la fórmula anterior puede ser igual o diferente. Los ejemplos de R incluyen radicales hidrocarbilo que tienen de 2 a 100 átomos de carbono que incluyen radicales hidrocarbilo alquilo, arilo, aromáticos, alifáticos, cíclicos, saturados o insaturados. R puede ser un radical hidrocarbilo que tiene más de o igual a 8 átomos de carbono, más de o igual a 12 átomos de carbono, o más de 14 átomos de carbono. R puede comprender un radical hidrocarbilo que tiene de 17 a 90 átomos de carbono, de 17 a 72 o de 17 a 54 átomos de carbono. R puede comprender de 6 a 30 átomos de carbono, de 8 a 24 átomos de carbono o de 16 a 18 átomos de carbono (por ejemplo, plamitilo y estearilo).

Los ejemplos de Q en la fórmula anterior incluyen uno o más grupos que contienen hidrocarburo, iguales o diferentes, tales como alquilo, cicloalquilo, arilo, alqueno, arilalquilo, arilalqueno o alquilarilo, alquilsilano, arilsilano, alquilamina, arilamina, fosforo de alquilo, alcoxi que tiene de 1 a 30 átomos de carbono. El grupo que contiene hidrocarburo puede ser lineal, ramificado o incluso sustituido. Además, Q en una realización es un grupo inorgánico tal como un haluro, sulfato o fosfato.

Las sales carboxilato de metal pueden comprender carboxilatos de aluminio tales como mono, di y triestearatos de aluminio, octoatos, oleatos y ciclohexilbutiratos de aluminio. La sal de metal de carboxilato puede comprender [CH₃(CH₂)₁₆COO]₃Al, un triestearato de aluminio, [CH₃(CH₂)₁₆COO]₂-Al-OH, un diestearato de aluminio y CH₃(CH₂)₁₆COO-Al(OH)₂, un monoestearato de aluminio.

Otros ejemplos de sales carboxilato de metal incluyen estearatos de titanio, estearatos de estaño, estearatos de calcio, estearatos de zinc, estearato de boro y estearatos de estroncio.

Las sales carboxilato de metal para su uso en la presente descripción pueden estar esencialmente exentas de ácidos carboxílicos, donde los ácidos carboxílicos están representados por la fórmula RCOOH, donde R es un radical hidrocarbilo que tiene de 6 a 30 átomos de carbono. La sal carboxilato de metal puede tener menos de o igual a aproximadamente 1 % en peso de ácido carboxílico libre total, con respecto al peso total de la sal carboxilato de metal como se determina cromatográficamente, o menos de o igual a aproximadamente 0,5 % en peso, o menos de o igual a aproximadamente 0,1 % en peso de ácido carboxílico libre total, con respecto al peso total de la sal carboxilato de metal.

En una realización, la sal carboxilato de metal que está esencialmente exenta de ácido libre se produce extrayendo una sal carboxilato de metal con un disolvente orgánico que tiene una constante dieléctrica a 25 °C mayor que 3,0.

Este disolvente polar da como resultado una extracción mejorada de los compuestos polares, incluidos los ácidos libres presentes en la sal carboxilato de metal bruta. En una realización, la sal carboxilato de metal combinada con el compuesto catalizador se ha extraído previamente con un disolvente orgánico para eliminar ácidos carboxílicos, sales de ácidos carboxílicos del Grupo 1 y/o sales de ácidos carboxílicos del Grupo 2, donde el disolvente orgánico se selecciona del grupo que consiste en alcoholes C₁-C₁₀, cetonas C₁-C₁₀, ésteres C₁-C₁₀, éteres C₁-C₁₀, haluros de alquilo C₁-C₁₀, alquilnitrilos C₁-C₁₀, sulfóxidos de dialquilo C₁-C₁₀ y combinaciones de los mismos. En otra realización, el disolvente orgánico se selecciona del grupo que consiste en metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, acetona, metil-etilcetona, acetato de metilo, acetato de etilo, propionato de metilo, buterato de metilo, éter dimetílico, éter dietílico, 1,4-dioxano, tetrahidrofurano, cloroformo, diclorometano, acetonitrilo, dimetilsulfóxido y combinaciones de los mismos. Dichas sales carboxilato de metal, que están esencialmente exentas de ácidos carboxílicos, se describen en la publicación de solicitud de patente US 20130245215.

La composición de continuidad puede también comprender al menos un vehículo líquido. Los ejemplos de vehículos líquidos incluyen aceites minerales, hidrocarburos aromáticos o hidrocarburos alifáticos. Los aceites minerales son los vehículos líquidos preferidos.

La composición de continuidad puede estar en forma de una suspensión en el uno o más vehículos líquidos de aproximadamente 1 % a aproximadamente 60 % en peso con respecto al peso total de la suspensión. Dentro de este intervalo, la composición de continuidad está presente en la suspensión en más de o igual a aproximadamente 1 %, o 2 %, o 4 %, o 6 %, o 10 %, o 15 %, o 20 %, o 25 %, o 30 %, o 40 %, o 50 %, con respecto al peso total de la suspensión.

Cuando está presente un vehículo líquido, la composición de continuidad puede comprender al menos una amina grasa en una cantidad mayor que o igual a aproximadamente 0,5 %, o 1 %, o 2 %, o 3 %, o 4 %, o 5 %, o 6 %, o 7 %, u 8 %, o 10 %, o 12 %, o 15 % en peso, con respecto al peso total de la composición de continuidad que incluye el vehículo líquido.

Cuando está presente un vehículo líquido, la composición de continuidad puede comprender al menos una sal carboxilato de metal en una cantidad mayor que o igual a aproximadamente 0,5 %, o 1 %, o 2 %, o 3 %, o 4 %, o 5 %, o 6 %, o 7 %, u 8 %, o 10 %, o 12 %, o 15 % en peso, con respecto al peso total de la composición de continuidad que incluye el vehículo líquido.

Cuando está presente un vehículo líquido, la composición de continuidad puede comprender preferiblemente:

- a) 2-20 % en peso de al menos una sal carboxilato de metal,
 - b) 2-20 % en peso de al menos una amina grasa, y
 - c) al menos un vehículo líquido;
- con respecto al porcentaje en peso total de a), b) y c).

Alternativamente, la composición de continuidad puede comprender preferiblemente:

- a) 3-15 % en peso de al menos una sal carboxilato de metal,
 - b) 3-15 % en peso de al menos una amina grasa, y
 - c) al menos un vehículo líquido;
- con respecto al porcentaje en peso total de a), b) y c).

La amina grasa puede también comprender un óxido inorgánico en forma de partículas. Los ejemplos de óxidos inorgánicos en forma de partículas incluyen sílice o alúmina. El óxido inorgánico puede poseer un tamaño de partículas promedio en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100 µm, o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 50 µm, o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 µm, o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 µm. La cantidad de óxido en forma de partículas en la amina grasa puede ser de 1 a 50 % en peso con respecto al peso total de amina grasa y óxido inorgánico. La cantidad de óxido en forma de partículas en la amina grasa puede ser del 5 al 30 % en peso, con respecto al peso total de la amina grasa y el óxido inorgánico. Además, la cantidad de óxido en forma de partículas en la amina grasa puede ser de 7 a 20 % en peso con respecto al peso total de amina grasa y óxido inorgánico.

Aditivos/coadyuvantes de continuidad adicionales

Además de las “composiciones de continuidad” descritas anteriormente, también puede ser deseable usar uno o más aditivos de continuidad adicionales para, por ejemplo, ayudar a regular los niveles estáticos en los reactores. El aditivo de continuidad puede usarse como parte de la composición de catalizador o introducirse directamente en el reactor

independientemente de la composición de catalizador. El aditivo de continuidad puede soportarse sobre el óxido inorgánico de la composición de catalizador soportado descrita en la presente descripción.

Los ejemplos de aditivos de continuidad incluyen aminas grasas, compuestos de amida-hidrocarburo o amida etoxilada tales como los descritos como “modificadores de superficie” en WO 96/11961; compuestos de carboxilato tales como carboxilatos de arilo y carboxilatos de hidrocarburos de cadena larga, y complejos de ácido graso-metal; alcoholes, éteres, compuestos de sulfato, óxidos metálicos y otros compuestos conocidos en la técnica. Algunos ejemplos específicos de aditivos de continuidad incluyen compuestos orgánicos de 1,2-diéter, óxido de magnesio, ARMOSTAT 310, ATMER 163, ATMER AS-990 y otros ésteres de glicerol, aminas etoxiladas (por ejemplo, N, N-bis(2-hidroxiethyl)octadecilamina), alquilsulfonatos y ésteres de ácidos grasos alcoxilados; STADIS 450 y 425, KEROSTAT CE 4009 y KEROSTAT CE 5009, sales de N-oleilantranilato de cromo, sales de calcio de un ácido Medialan y di-terc-butilfenol; POLYFLO 130, TOLAD 511 (copolímero de α -olefina-acrilonitrilo y poliamina polimérica), EDENOL D32, estearato de aluminio, monooleato de sorbitán, monoestearato de glicerol, toluato de metilo, maleato de dimetilo, fumarato de dimetilo, trietilamina, 3,3-difenil-3-(imidazol-1-il)-propina.

Cualquiera de los aditivos de continuidad adicionales mencionados anteriormente puede emplearse solo o en combinación como aditivo de continuidad adicional.

Otros aditivos de continuidad adicionales útiles en las realizaciones descritas en la presente descripción se conocen bien por los expertos en la técnica. Independientemente de qué aditivos de continuidad adicionales se utilicen, debe tenerse cuidado en la selección de un aditivo de continuidad adicional apropiado para evitar la introducción de venenos en el reactor. Además, en realizaciones seleccionadas, debe usarse la menor cantidad de aditivos de continuidad adicionales necesarios para llevar la carga estática a alineación con el intervalo deseado.

Los aditivos de continuidad adicionales pueden añadirse al reactor como una combinación de dos o más de los aditivos de continuidad adicionales enumerados anteriormente. El/los aditivo(s) de continuidad adicional(es) puede(n) añadirse al reactor en forma de una disolución o una suspensión, tal como una suspensión con un aceite mineral, y puede(n) añadirse al reactor como una corriente de alimentación individual o puede(n) combinarse con otras alimentaciones antes de la adición al reactor. Por ejemplo, el aditivo de continuidad adicional puede combinarse con el catalizador o la suspensión de catalizador antes de alimentar la mezcla combinada de catalizador-agente de control estático al reactor.

Los aditivos de continuidad adicionales se pueden añadir al reactor en una cantidad que varía de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 200 ppmp, o de aproximadamente 2 a aproximadamente 100 ppmp, o de aproximadamente 2 a aproximadamente 50 ppmp, con respecto a la tasa de producción de polímero. Los aditivos de continuidad adicionales también se pueden añadir al reactor en una cantidad de aproximadamente 2 ppmp en peso o mayor, con respecto a la tasa de producción del polímero.

Métodos para preparar las composiciones de continuidad

Un método para preparar las presentes composiciones de continuidad puede implicar poner en contacto una o más sales carboxilato de metal con una amina grasa fundida. Se entiende que poner en contacto también puede referirse a combinar o mezclar. La puesta en contacto puede tener lugar en presencia o ausencia de un vehículo líquido adecuado.

La amina grasa fundida puede suspenderse en un vehículo líquido adecuado antes de ponerse en contacto con la una o más sales carboxilato de metal. La suspensión puede ser una dispersión o emulsión de la amina grasa en el vehículo líquido.

La al menos una sal carboxilato de metal y al menos una amina grasa se pueden secar por pulverización o congelar por pulverización. El polvo secado por pulverización resultante puede suspenderse posteriormente en un vehículo líquido adecuado. El experto estará familiarizado con las diversas técnicas de secado por pulverización conocidas en la técnica.

El producto de la combinación de la una o más sales carboxilato de metal con la una o más aminas grasas fundidas se puede poner en contacto con una sal carboxilato de metal adicional. La puesta en contacto puede tener lugar en presencia o ausencia de un vehículo líquido adecuado. El contacto puede tener lugar en presencia de un vehículo líquido. La cantidad de sal carboxilato de metal adicional añadida preferiblemente da lugar a una composición de continuidad que tiene una cantidad total de sal carboxilato de metal entre aproximadamente 2-20 % en peso y una cantidad de amina grasa entre aproximadamente 2-20 % en peso con respecto al peso total de sales carboxilato de metal, amina grasa y vehículo líquido.

La amina grasa puede calentarse para proporcionar un líquido de flujo libre antes de ponerse en contacto con la una o más sales carboxilato de metal. La temperatura requerida para fundir esa amina grasa dependerá de su punto de fusión. La temperatura puede ser mayor de 20 °C, o 30 °C, o 40 °C, o 50 °C, o 60 °C, o 70 °C, u 80 °C, o 90 °C, o 100 °C, o 110 °C, o 120 °C, o 130 °C.

La amina grasa fundida puede secarse, es decir, someterse a un proceso para reducir el nivel de humedad, antes de ponerse en contacto con la una o más sales carboxilato de metal. La temperatura de secado puede ser superior a 20 °C, o 30 °C, o 40 °C, o 50 °C, o 60 °C, o 70 °C, u 80 °C, o 90 °C, o 100 °C, o 110 °C, o 120 °C, o 130 °C.

- 5 La puesta en contacto de la una o más sales carboxilato de metal con la amina grasa fundida se puede realizar a temperatura elevada. La temperatura puede ser mayor de 20 °C, o 30 °C, o 40 °C, o 50 °C, o 60 °C, o 70 °C, u 80 °C, o 90 °C, o 100 °C, o 110 °C, o 120 °C, o 130 °C. Además, la temperatura puede ser superior a 20 °C, o 30 °C, o 40 °C, o 50 °C, o 60 °C, o 70 °C
- 10 La composición de continuidad se puede secar para eliminar la humedad residual que de otro modo puede influir negativamente en la actividad de los catalizadores de polimerización de olefinas. La composición de continuidad se puede secar a temperaturas elevadas preferiblemente a más de 20 °C, o 30 °C, o 40 °C, o 50 °C, o 60 °C, o 70 °C, u 80 °C, o 90 °C, o 100 °C, o 110 °C, o 120 °C, o 130 °C. Preferiblemente, la temperatura de secado puede ser inferior a 90 °C, u 80 °C, o 70 °C, o 60 °C, o 50 °C, o 40 °C.
- 15 El secado de la composición de continuidad se puede realizar en condiciones de vacío. El secado también se puede facilitar mediante purga de nitrógeno o burbujeo a través del sólido o suspensión.
- 20 La composición de continuidad puede contener menos de 1000 ppm, u 800 ppm o 500 ppm, o 300 ppm, o 200 ppm de humedad. Preferiblemente, la composición de continuidad no contiene más de 200 ppm de humedad.
- 25 Las técnicas y equipos contemplados para su uso en los métodos descritos anteriormente son entendidos. Las técnicas de mezcla o contacto pueden implicar cualquier medio de mezcla mecánico, por ejemplo, agitación, volteo, secado por pulverización y laminación. Otra técnica contemplada implica el uso de fluidización, por ejemplo, en un recipiente de reactor de lecho fluido donde los gases circulantes proporcionan el contacto.
- Métodos de uso de las composiciones de continuidad
- 30 Un experto en la técnica reconoce que, dependiendo de la composición de polimerización de olefinas usada, se requerirían ciertas condiciones de temperatura y presión para prevenir, por ejemplo, una pérdida en la actividad del sistema de catalizador.
- 35 Una composición de continuidad como se ha descrito anteriormente puede introducirse directamente en el reactor de polimerización independientemente de una composición de catalizador. La composición de continuidad puede estar en forma de una suspensión en un vehículo líquido adecuado.
- También se puede introducir una composición de continuidad como se ha descrito anteriormente en el reactor de polimerización junto con una composición de catalizador. Es decir, mezclada con una composición de catalizador. Se apreciará que el método exacto de introducción puede variar dependiendo de una o más de las condiciones, temperatura y presión, el tipo de aparato de mezcla, las cantidades de los componentes a combinar e incluso el mecanismo para introducir la combinación de catalizador/composición de continuidad en el reactor.
- 40 Las relaciones de cantidad de composición de continuidad a la cantidad de polímero producido en el reactor en cualquier momento pueden estar entre 0,5 ppm y 1000 ppm, entre 1 ppm y 400 ppm, o entre 5 ppm y 50 ppm.
- Procesos de polimerización
- 45 Los procesos de polimerización pueden incluir solución, fase gaseosa, fase de suspensión y un proceso de alta presión o una combinación de los mismos. En realizaciones ilustrativas, se proporciona una polimerización en fase gaseosa o en fase de suspensión de una o más olefinas al menos una de las cuales es etileno o propileno. Opcionalmente, el reactor es un reactor de polimerización en lecho fluidizado en fase gaseosa.
- 50 Las composiciones de continuidad descritas anteriormente son adecuadas para su uso en cualquier proceso de prepolimerización y/o polimerización en un amplio intervalo de temperaturas y presiones. Las temperaturas pueden estar en el intervalo de -60 °C a aproximadamente 280 °C, de 50 °C a aproximadamente 200 °C; de 60 °C a 120 °C, de 70 °C a 100 °C o de 80 °C a 95 °C.
- 55 En una realización, el presente proceso se dirige a un proceso de polimerización en solución, alta presión, suspensión o fase gaseosa de uno o más monómeros de olefina que tienen de 2 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 12 átomos de carbono, y más preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono. El procedimiento es particularmente adecuado para la polimerización de dos o más olefinas o comonómeros tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno 1-deceno.
- 60 Otras olefinas útiles en el presente proceso incluyen monómeros etilénicamente insaturados, diolefinas que tienen 4 a 18 átomos de carbono, dienos conjugados o no conjugados, polienos, monómeros de vinilo y olefinas cíclicas. Los monómeros útiles pueden incluir norborneno, norbornadieno, isobutileno, isopreno, vinilbenzociclobutano, estirenos, estireno sustituido con alquilo, etiliden-norborneno, dicitlopentadieno y ciclopenteno. En una realización ilustrativa del presente proceso, se produce un copolímero de etileno, donde con etileno, un comonómero que tiene al menos una alfa-olefina que tiene de 4 a 15 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono, y lo más
- 65

preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono, se polimeriza en un proceso en fase gaseosa. En otra realización del presente proceso, el etileno o el propileno se polimerizan con al menos dos comonómeros diferentes, opcionalmente uno de los cuales puede ser un dieno, para formar un terpolímero.

5 En una realización, el presente proceso se refiere a un proceso de polimerización, particularmente un proceso en fase gaseosa o en fase de suspensión, para polimerizar propileno solo o con uno o más monómeros que incluyen etileno y/u otras olefinas que tienen de 4 a 12 átomos de carbono. El proceso de polimerización puede comprender poner en contacto etileno y opcionalmente una alfa-olefina con una o más de las composiciones de continuidad como se ha descrito anteriormente junto con una o más composiciones de catalizador en un reactor en condiciones de
10 polimerización para producir el polímero o copolímero de etileno.

Los procesos de polimerización en fase gaseosa adecuados se describen, por ejemplo, en las patentes estadounidenses n.ºs 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.317.036, 5.352.749, 5.405.922, 5.436.304, 5.453.471, 5.462.999, 5.616.661, 5.668.228, 5.627.242, 5.665.818 y 5.677.375, y las publicaciones europeas EP-A-0 794 200, EP-A-0 802 202, EP-A2 0 891 990 y EP-B-634 421.
15

En un proceso de polimerización en suspensión generalmente se usan presiones en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 atmósferas, e incluso mayores, y temperaturas en el intervalo de 0 °C a aproximadamente 120 °C. En una polimerización en suspensión, se forma una suspensión de polímero particulado sólido en un medio diluyente de polimerización líquido al que se añaden etileno, y comonómeros y a menudo hidrógeno junto con el catalizador. La suspensión que incluye diluyente se retira de manera intermitente o continua del reactor donde los componentes volátiles se separan del polímero y se reciclan, opcionalmente después de una destilación, al reactor. El diluyente líquido empleado en el medio de polimerización es típicamente un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, preferiblemente un alcano ramificado. El medio empleado debería ser líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando se
20 usa un medio de propano, el proceso debe funcionar por encima de la temperatura y presión críticas del diluyente de reacción. Preferiblemente, se emplea un medio de hexano o isobutano.

Un proceso de polimerización preferido es la polimerización en forma de partículas, o un procedimiento de suspensión en el que la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la que el polímero entra en disolución. Dicha técnica es bien conocida en la técnica y se describe, por ejemplo, en la patente US-3.248.179. Otros procedimientos de suspensión incluyen los que emplean un reactor de bucle y los que utilizan una pluralidad de reactores agitados en serie, en paralelo, o combinaciones de los mismos. Los ejemplos de procedimientos de suspensión incluyen procedimientos en tanque agitado o de circuito continuo. Además, otros ejemplos de procesos de suspensión se describen en la patente US-4.613.484. Ejemplos de procesos de solución se describen en las patentes US-4.271.060, 5.001.205, 5.236.998 y 5.589.555.
30
35

Ejemplos

Debe entenderse que, aunque la presente descripción se ha descrito junto con las realizaciones específicas de la misma, la descripción anterior pretende ilustrar y no limitar el alcance de la descripción.
40

Composición comparativa

Se preparó una composición de continuidad comparativa como una mezcla 50:50 en peso de diestearato de aluminio sólido e IRGASTAT AS-990 sólido en aceite mineral Hydrobrite® 380. Los reactivos se mezclaron a 30 °C y la suspensión resultante se secó a 30 °C al vacío con purga de nitrógeno a menos de 200 ppm de contenido de humedad. La suspensión resultante contenía aproximadamente 10 % en peso de cada componente sólido con respecto al peso total de la suspensión. IRGASTAT AS-990 es una mezcla comercialmente disponible de octadecil bis(2-hidroxi-etil)amina y sílice amorfa. Los intentos de secar la suspensión a temperaturas superiores a 35 °C dieron como resultado la gelificación del producto.
45
50

Composición 1 de la invención

Se preparó una composición de continuidad de la invención como una mezcla 50:50 en peso de diestearato de aluminio sólido e IRGASTAT AS-990 fundido en aceite mineral. Se calentaron diestearato de aluminio, preparado de acuerdo con la publicación de solicitud de patente internacional n.º WO 2012/074709 y aceite mineral a 75 °C con agitación durante 30 minutos. Se añadió AS-990 fundido (80-85 °C) al aceite mineral y al diestearato de aluminio. La suspensión se mezcló durante 30 minutos adicionales a 75 °C y a continuación se enfrió a 15 °C. La composición final contenía un 5 % en peso de diestearato de aluminio y un 5 % en peso de AS-990.
55
60

Composición 2 de la invención

Se preparó una composición de continuidad de la invención combinando diestearato de aluminio y aceite mineral Hydrobrite® 380. La suspensión resultante se calentó a continuación a aproximadamente 65 °C antes de añadir octadecil bis(2-hidroxi-etil)amina fundida. La suspensión se secó a 65 °C al vacío y con purga de nitrógeno hasta que
65

el nivel de humedad en la suspensión fue inferior a 200 ppm. La suspensión final contenía 10 % en peso de diestearato de aluminio, 9 % en peso de octadecil bis(2-hidroxietil)amina y 81 % en peso de aceite Hydrobrite® 380.

Catalizadores

En los ejemplos que siguen, el catalizador 'A1' es bis(n-propil-ciclopentadieno)hafniodimetilo y metilalumoxano soportado sobre sílice. El catalizador era un polvo seco y se inyectó directamente en el lecho fluidizado de un reactor de polimerización usando nitrógeno purificado como portador. Los métodos para preparar el catalizador se describen, por ejemplo, en la publicación de solicitud de patente internacional n.º WO 2014/011357.

El catalizador 'A2' es similar en composición al catalizador 'A1', salvo que está soportado sobre una sílice de mayor tamaño de partícula.

El catalizador 'B' es un catalizador bimetalico que comprende dicloruro de (tetrametilciclopentadieno)(n-propilciclopentadieno) circonio y dibencilo de bis(2-(pentametilfenilamido)etil)amina circonio soportado sobre sílice de pirólisis con metilalumoxano. Los métodos para preparar el catalizador se describen, por ejemplo, en la patente US-6.271.325. Este catalizador era una suspensión en aceite mineral purificado.

El catalizador 'C' es un catalizador bimetalico que comprende dicloruro de bis(n-butilciclopentadieno) circonio y dibencilo de bis(2-(pentametilfenilamido)etil)amina circonio en una relación molar de 1:5,5, soportado sobre sílice de pirólisis con metilalumoxano. Los métodos para preparar el catalizador se describen, por ejemplo, en la patente US-6.271.325. Este catalizador era una suspensión en una mezcla de aceite mineral purificado y fluido Isopar™ C.

Pruebas de polimerización

Las composiciones de continuidad descritas anteriormente (comparativa y de la invención 1 y de la invención 2) y los catalizadores (A1, A2, B y C) se sometieron a prueba en tres reactores de planta piloto de diferente escala.

Reactor de planta piloto 1

Se utilizó un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa de 0,35 metros de diámetro interno y 2,3 metros de altura de lecho. El lecho fluidizado estaba constituido por gránulos de polímero y las corrientes de alimentación gaseosas de etileno e hidrógeno junto con el comonomero de 1-hexeno líquido se introdujeron por debajo del lecho del reactor en la línea de gas de reciclado. Los caudales individuales de etileno, hidrógeno y 1-hexeno se controlaron para mantener objetivos de composición fijos. La concentración de etileno se controló para mantener una presión parcial de etileno constante. El hidrógeno se controló para mantener constante la relación molar de hidrógeno a etileno. Las concentraciones de todos los gases se midieron mediante un cromatógrafo de gases en línea para asegurar una composición relativamente constante en la corriente de gas de reciclado. El lecho de reacción de partículas de polímero en crecimiento se mantuvo en un estado fluidizado mediante el flujo continuo de la alimentación de reposición y el gas de reciclado a través de la zona de reacción. Se usó una velocidad superficial del gas de 0,6-0,9 metros/s para conseguir esto. El reactor se hizo funcionar a una presión total de 2240 kPa. El reactor se hizo funcionar a una temperatura de reacción constante de 105 °C. El lecho fluidizado se mantuvo a una altura constante retirando una porción del lecho a una velocidad igual a la velocidad de formación del producto en partículas. La tasa de producción de polímero estuvo en el intervalo de 15-25 kg/hora. El producto se retiró de forma semicontinua mediante una serie de válvulas en una cámara de volumen fijo. Este producto se purgó para eliminar los hidrocarburos arrastrados y se trató con una pequeña corriente de nitrógeno humidificado para desactivar cualquier cantidad traza de catalizador residual.

Las suspensiones de la composición de continuidad se cargaron en un recipiente de alimentación de suspensión agitado y se dosificaron al reactor a una velocidad dada para mantener la concentración deseada en el lecho en función de la velocidad de producción del polímero. Se utilizó un hidrocarburo inerte como medio portador.

Resultados

El reactor de la planta piloto 1 se hizo funcionar usando el catalizador 'B' descrito anteriormente para producir un producto bimodal de una densidad nominal de 0,9495. Las condiciones de reacción fueron:

Temperatura de reacción	105 °C
Presión parcial C2	220 psia
Relación molar C6/C2	0,0055
Relación molar H2/C2	0,002

Como se indica en la Tabla 1, en función del equilibrio de materiales, la composición de continuidad de la invención 1 proporcionó una mejora de aproximadamente el 15 % en la productividad del catalizador con respecto a la composición de continuidad comparativa.

5 TABLA 1 - Composiciones de la invención 1 y comparativas

Tipo de composición de continuidad	De la invención 1	Ejemplo
Nivel de composición de continuidad, ppm	39,7	44,5
Tiempo de residencia, (h)	3,2	3,6
Índice de fusión	6,9	8,1
Relación de flujo de fusión I21/I5	36,4	37,2
Densidad (g/cc)	0,9492	0,9495
Productividad del catalizador (bal. matl)	8721	7782

Reactor de planta piloto 2

10 Se llevó a cabo otro conjunto de pruebas en un reactor de lecho fluidizado de fase gaseosa continuo a escala piloto más grande que tenía un diámetro interno de 0,6 metros y una altura de lecho de 4,4 metros. La tasa de producción de polímero estuvo en el intervalo de 40-50 kg/hora.

15 Se realizó una serie de experimentos para comparar la composición de continuidad comparativa con la composición de continuidad de la invención 2. Se completaron un total de cuatro experimentos; dos experimentos con el catalizador 'A1' y dos experimentos con el catalizador 'A2'. Las composiciones de gas del reactor se mantuvieron constantes para cada experimento respectivo en dos partes para obtener resultados precisos sobre la productividad del catalizador y las diferencias estáticas. No se observaron diferencias significativas en la productividad del catalizador ni en las tendencias estáticas. La Tabla 2 a continuación indica que ambas composiciones de continuidad dieron una
 20 productividad de catalizador comparable basada en métodos de equilibrio de materiales. Además, las temperaturas del revestimiento del reactor y las mediciones estáticas no indicaron diferencias en el comportamiento.

TABLA 2 - Comparación de las composiciones de la invención 2 y comparativas en el rendimiento del catalizador 'A1' y 'A2'

Tipo de catalizador	Composición de continuidad	PPMp en polímero*	Actividad cat balance de materiales (kg/kg)	Presión parcial C2	Relación del analizador H2/C2 (ppm/% en moles)	Relación del analizador C6/C2	Temperatura del lecho °C
'A1'	Ejemplo	31,8	8140	201	5	0,0169	80,7
'A1'	De la invención 2	29,0	8915	201	5	0,0166	80,7
'A2'	Ejemplo	28,3	10665	201	4,6	0,0165	79
'A2'	De la invención 2	30,5	9904	201	4,6	0,0166	79

* se refiere a la velocidad de alimentación de la composición de continuidad basada en la velocidad de producción del polímero.

25 Se realizó una prueba adicional utilizando el catalizador 'B' en diferentes condiciones de proceso y los resultados se resumen en la Tabla 3. La composición de continuidad de la invención mostró un aumento en la productividad del catalizador en comparación con la composición de continuidad comparativa. Las dos composiciones de continuidad mostraron un rendimiento comparable entre sí sin experimentar problemas de continuidad del reactor.

30 TABLA 3 - Comparación de las composiciones de la invención 2 y comparativas en el rendimiento del catalizador 'B'

Catalizador	Composición de continuidad	PPMp en polímero*	Actividad cat balance de materiales (kg/kg)	Presión parcial C2	Relación del analizador H2/C2 (ppm/% en moles)	Relación del analizador C6/C2	Temperatura del lecho °C
'B'	Ejemplo	39,1	4802	220	20	0,00633	105
'B'	De la invención 2	34,4	5781	220	20	0,00588	105

* se refiere a la velocidad de alimentación de la composición de continuidad basada en la velocidad de producción del polímero.

Se realizó una prueba adicional utilizando el catalizador 'C' en diferentes condiciones de proceso y los resultados se resumen en la Tabla 4. Los resultados muestran que la productividad del catalizador es comparable entre las dos composiciones de continuidad sin diferencias significativas. No se observaron diferencias significativas en las temperaturas estáticas o de revestimiento y no se experimentaron problemas de continuidad.

5 TABLA 4 - Comparación de las composiciones de la invención 2 y comparativas en el rendimiento del catalizador 'C'

Catalizador	Composición de continuidad	PPMp en polímero*	Actividad cat balance de materiales (kg/kg)	Presión parcial C2	Relación del analizador H2/C2 (ppm/% en moles)	Relación del analizador C6/C2	Temperatura del lecho °C
'C'	De la invención 2	39,1	4802	220	20	0,00633	105
'C'	Ejemplo	34,4	5781	220	20	0,00588	105

* se refiere a la velocidad de alimentación de la composición de continuidad basada en la velocidad de producción del polímero.

Reactor de planta piloto 3

10 Se realizó otro conjunto de pruebas en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa a gran escala de 2,44 metros de diámetro interno y 12,2 metros de altura de lecho y utilizando el catalizador 'C'. La tasa de producción fue de aproximadamente 4500 kg/h.

15 El reactor se hizo funcionar inicialmente utilizando el aditivo de continuidad comparativo para producir un producto bimodal adecuado para aplicaciones de moldeo por soplado con 23,7FI y una densidad de 0,9579. A continuación se hizo la transición del reactor a la composición de continuidad de la invención 2 y se hizo funcionar durante 5 rotaciones de lecho para producir un producto de moldeo por soplado bimodal con 30,2 FI y una densidad de 0,9582. Posteriormente, el reactor pasó de la composición de continuidad de la invención 2 a la composición de continuidad comparativa para producir un producto de moldeo por soplado bimodal con 30,9 FI y una densidad de 0,9584 y se hizo funcionar durante 2 rotaciones de lecho. Las condiciones de reacción para estos experimentos son como se muestra en la Tabla 5 a continuación.

25 TABLA 5 - Comparación de las composiciones de la invención 2 y comparativas en el rendimiento del catalizador 'C'

Catalizador	Composición de continuidad	PPMp en polímero*	Actividad cat balance de materiales (kg/kg)	Presión parcial C2	Relación molar H2/C2	Relación del analizador C6/C2	Temperatura del lecho °C
'C'	Ejemplo	47,8	13.146	220	0,0009	0,0006	105
'C'	De la invención 2	47,8	14.941	220	0,001	0,0007	105
'C'	Ejemplo	46,1	14.798	220	0,001	0,0007	105

* se refiere a la velocidad de alimentación de la composición de continuidad basada en la velocidad de producción del polímero.

El perfil estático se mantuvo cerca de la línea de base y fue comparable tanto para las composiciones de continuidad de la invención como para las comparativas.

30 Se llevó a cabo otro conjunto de pruebas en el reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa a gran escala. El reactor se hizo funcionar usando el catalizador 'B' y la composición de continuidad de la invención 2 para producir un producto adecuado para la aplicación en tuberías con 5-7 FI y una densidad de 0,9495 a 0,9505. A continuación, el reactor se hizo funcionar en condiciones comparables, salvo por el paso de las composiciones de continuidad de la invención 2 a las composiciones de continuidad comparativas para producir un producto similar en las siguientes condiciones de reacción (Tabla 6).

35 TABLA 6 - Comparación de las composiciones de la invención 2 y comparativas en el rendimiento del catalizador 'B'

Catalizador	Composición de continuidad	PPMp en polímero*	Actividad cat balance de materiales (kg/kg)	Presión parcial C2	Ppm H2/% en moles C2	Relación del analizador C6/C2	Temperatura del lecho °C
'B'	De la invención 2	45	8.280	220	20	0,0041	105
'B'	Ejemplo	47,6	8.274	220	20,3	0,0041	105

* se refiere a la velocidad de alimentación de la composición de continuidad basada en la velocidad de producción del polímero. El perfil estático se mantuvo cerca de la línea de base durante los experimentos.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir una composición de continuidad, que comprende la etapa de poner en contacto al menos una sal carboxilato de metal con al menos una amina grasa fundida.
2. El proceso de la reivindicación 1 que comprende la etapa de: poner en contacto al menos una sal carboxilato de metal y al menos una amina grasa fundida en al menos un vehículo líquido, para formar una suspensión de la composición de continuidad en dicho vehículo líquido.
3. El proceso de la reivindicación 2, que comprende las etapas de:
- a) combinar la al menos una sal carboxilato de metal con el vehículo líquido; y
 - b) añadir la al menos una amina grasa fundida a la mezcla formada en a) para formar una suspensión de la composición de continuidad en dicho vehículo líquido.
4. El proceso de la reivindicación 3 donde la etapa a) se realiza a una temperatura de entre 20 °C y 80 °C.
5. El proceso de la reivindicación 2, que comprende las etapas de:
- a) combinar la al menos una amina grasa fundida con el vehículo líquido; y
 - b) añadir la al menos una sal carboxilato de metal a la mezcla formada en a) para formar una suspensión de la composición de continuidad en dicho vehículo líquido.
6. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, donde el proceso comprende además la etapa de: secar la suspensión formada en la etapa b) hasta que el nivel de humedad esté por debajo de 1000 ppm.
7. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 donde la al menos una amina grasa está representada por la fórmula:
- $$(R_1)_x N(R_2OH)_y$$
- donde
- R₁ es un radical hidrocarbilo que tiene de 9 a 40 átomos de carbono;
 - R₂ es un radical hidrocarbilo que tiene desde 1 hasta 8 átomos de carbono; y
 - x tiene un valor de 1 o 2 y x + y = 3.
8. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 donde la al menos una sal carboxilato de metal está representada por la fórmula:
- $$M(Q)_x(OOCR)_y$$
- donde M es un metal del Grupo 3 a 16 y las series de los lantánidos y actínidos, Q es halógeno, hidrógeno, un grupo hidroxilo o hidróxido, alquilo, alcoxilo, ariloxilo, siloxilo, silano o sulfonato, R es un radical hidrocarbilo que tiene de desde 1 hasta 100 átomos de carbono, y x es un número entero de desde 0 hasta 3 e y es un número entero de desde 1 hasta 4 y la suma de x e y es igual a la valencia del metal.
9. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 donde la al menos una sal carboxilato de metal está representada por la fórmula:
- $$(R_1CO_2)_2AlOH$$
- donde R₁ es un radical hidrocarbilo que contiene de 12 a 30 átomos de carbono.
10. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde la al menos una sal carboxilato de metal comprende un carboxilato de aluminio.
11. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde la sal carboxilato de metal comprende un monoestearato de aluminio, un diestearato de aluminio, un triestearato de aluminio o una combinación de los mismos.
12. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 11, donde el vehículo líquido es aceite mineral, un hidrocarburo aromático o un hidrocarburo alifático.

13. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 que comprende además la etapa de añadir una o más sales carboxilato de metal adicionales.
- 5 14. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 donde la al menos una amina grasa comprende además un óxido inorgánico en forma de partículas.
15. El proceso de la reivindicación 14 donde el óxido inorgánico en forma de partículas se selecciona de sílice y alúmina.
- 10 16. El proceso de la reivindicación 1 donde la al menos una sal carboxilato de metal y la al menos una amina grasa se secan por pulverización o se congelan por pulverización.
17. El proceso de la reivindicación 1 que comprende las etapas de:
- 15 a)secar por pulverización o congelar por pulverización al menos una sal carboxilato de metal con al menos una amina grasa fundida; y
b)añadir la mezcla secada por pulverización a uno o más vehículos líquidos.
- 20 18. El proceso de la reivindicación 17 que comprende además la etapa de poner en contacto el producto de la etapa a) y/o la etapa b) con más sal carboxilato de metal.