

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 955 681**

51 Int. Cl.:

C08F 4/659 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.04.2016 PCT/US2016/029129**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.11.2016 WO16176135**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.04.2016 E 16721319 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2023 EP 3288984**

54 Título: **Composiciones de catalizador soportado que tienen propiedades de flujo mejoradas y preparación de las mismas**

30 Prioridad:

27.04.2015 US 201562153321 P

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

05.12.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PANNELL, RICHARD B.;
KUO, CHI-I y
LLOYD, SHAMAH**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 955 681 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 catalizador soportado que tienen propiedades de flujo mejoradas y preparación de las mismas

5 **Campo**

La presente descripción se refiere a composiciones de catalizador soportado que tienen propiedades de flujo mejoradas, a métodos para su preparación y a su uso en procesos para polimerizar olefinas. En particular, la descripción se refiere a composiciones de catalizador soportado que comprenden activadores de metilalumoxano y a compuestos de catalizador de tipo metalloceno que tienen propiedades de flujo mejoradas.

Antecedentes

Los catalizadores de tipo metalloceno se usan ampliamente para producir polímeros de poliolefina tales como polímeros de polietileno. Se han proporcionado procesos eficientes y una variedad de polímeros nuevos y mejorados. Si bien existen muchas ventajas de usar catalizadores de metalloceno en polimerizaciones de olefina, sigue existiendo desafíos significativos. Por ejemplo, los catalizadores de metalloceno, en particular catalizadores de metalloceno soportados, a menudo tienen una fluidez deficiente, y las partículas de catalizador soportadas tienden a adherirse a las superficies o formar aglomerados. La adición de otros reactivos a la composición de catalizador soportado, tales como agentes antiensuciamiento o aditivos/auxiliares de continuidad comúnmente conocidos, puede agravar el problema de la fluidez. Esto provoca problemas prácticos en el almacenamiento, transporte y posterior entrega de la composición de catalizador soportado seca a un reactor de polimerización.

Las composiciones de catalizador soportado también pueden tener una mala operabilidad del reactor de polimerización, a menudo provocada por una distribución desigual de los sitios activos del catalizador dentro de las partículas porosas del soporte. En particular, la mala distribución puede provocar "puntos calientes" en la superficie externa del soporte, lo que afecta negativamente al funcionamiento del reactor.

Sería deseable proporcionar una composición de catalizador soportado para la polimerización de olefinas que tenga una buena fluidez y que pueda proporcionar una operatividad mejorada del reactor.

Resumen

Se proporciona una composición de catalizador metalloceno para polimerización de olefinas soportado que comprende uno o más soportes particulados, uno o más compuestos de catalizador, un aditivo de continuidad para reducir el ensuciamiento del reactor y uno o más compuestos activadores, en donde la composición de catalizador soportado se forma secando una suspensión que incluye el uno o más soportes particulados, el uno o más compuestos de catalizador, el aditivo de continuidad, el uno o más compuestos activadores y un diluyente, y tiene un volumen de macroporos, determinado según la norma ISO 15901-1, inferior que o igual a $1,23 \text{ cm}^3 / \text{g}$, en donde el secado se realiza a una temperatura inferior que o igual a $55 \text{ }^\circ\text{C}$ y a una presión inferior que o igual a $55,158 \text{ kPa}$ (8 psia) en donde el uno o más compuestos activadores son compuestos organometálicos, en donde el compuesto de catalizador comprende:

(pentametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil) MX_2 ,

(tetrametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil) MX_2 ,

(tetrametilciclopentadienil)(butilciclopentadienil) MX_2 ,

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{indenil})_2\text{MX}_2$,

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{tetrahidroindenil})_2\text{MX}_2$,

(n-propil ciclopentadienil) $_2\text{MX}_2$,

(n-butil ciclopentadienil) $_2\text{MX}_2$,

(1-metil, 3-butil ciclopentadienil) $_2\text{MX}_2$,

(propil ciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil) MX_2 ,

(butil ciclopentadienil) $_2\text{MX}_2$,

(propil ciclopentadienil) $_2\text{MX}_2$ y mezclas de los mismos,

65

ES 2 955 681 T3

en donde M es Zr o Hf, y X se selecciona de F, Cl, Br, I, Me, bencilo, CH_2SiMe_3 , y alquilo o alqueniolo de C_1 a C_5 , en donde el aditivo de continuidad comprende:

5 ésteres de glicerol, aminas etoxiladas, sulfonatos de alquilo y ésteres de ácidos grasos alcoxilados, sales de N-oleilantranilato de cromo, sales de calcio de un ácido medialánico y de di-terc-butilfenol, estearato de aluminio, monooleato de sorbitán, monoestearato de glicerol, toluato de metilo, maleato de dimetilo, fumarato de dimetilo, trimetilamina, 3,3-difenil-3-(imidazol-1-il)-propina y sus mezclas, y el aditivo de continuidad es de desde 0,05 hasta 200 ppmw basado en una tasa de producción de polímero.

10 En algunas realizaciones, el volumen de macroporos puede caracterizarse como el volumen total de poros con una anchura superior a $0,05 \mu\text{m}$.

La composición de catalizador soportado puede tener un volumen de macroporos inferior que o igual a $1,20 \text{ cm}^3/\text{g}$, o inferior que o igual a $1,10 \text{ cm}^3/\text{g}$, o inferior que o igual a $1,00 \text{ cm}^3/\text{g}$, o inferior que o igual a $0,9 \text{ cm}^3/\text{g}$.

15 También se proporciona una composición de catalizador soportado para la polimerización de olefinas que comprende uno o más soportes particulados, uno o más compuestos de catalizador y uno o más compuestos activadores, en donde la composición de catalizador soportado tiene una densidad aparente relativa mayor o igual a $0,30 \text{ g/cm}^3$, o superior o igual a $0,35 \text{ g/cm}^3$, o superior o igual a $0,40 \text{ g/cm}^3$ o superior o igual a $0,45 \text{ g/cm}^3$.

20 También se proporciona una composición de catalizador soportado para la polimerización de olefinas que comprende uno o más soportes particulados, uno o más compuestos de catalizador y uno o más compuestos activadores, en donde la composición de catalizador soportado tiene un volumen de macroporos inferior que o igual a $1,23 \text{ cm}^3/\text{g}$, o inferior que o igual a $1,10 \text{ cm}^3/\text{g}$, o inferior que o igual a $1,00 \text{ cm}^3/\text{g}$, o inferior que o igual a $0,9 \text{ cm}^3/\text{g}$ y una densidad aparente relativa mayor o igual a $0,03 \text{ g/cm}^3$, o superior o igual a $0,35 \text{ g/cm}^3$, o superior o igual a $0,40 \text{ g/cm}^3$ o superior o igual a $0,45 \text{ g/cm}^3$. El volumen de macroporos puede determinarse usando porosimetría de intrusión de mercurio según la norma ISO 15901-1.

30 También se proporciona una composición de catalizador soportado para la polimerización de olefinas que comprende uno o más soportes particulados, uno o más compuestos de catalizador y uno o más compuestos activadores en donde la composición de catalizador soportado tiene un ancho de macroporos promedio inferior que o igual a $5 \mu\text{m}$.

La composición de catalizador soportado puede tener un ancho de macroporo promedio inferior que o igual a $3 \mu\text{m}$, o inferior que o igual a $2 \mu\text{m}$, o inferior que o igual a $1 \mu\text{m}$, o inferior que o igual a $0,5 \mu\text{m}$.

35 El soporte particulado puede ser un óxido o cloruro particulado del grupo 2, 3, 4, 5, 13 y 14. El soporte particulado puede ser una sílice particulada. El soporte particulado puede deshidratarse a una temperatura elevada.

40 El soporte particulado puede tener un tamaño de partícula promedio en el intervalo de desde $0,1$ hasta $500 \mu\text{m}$, o desde 1 hasta $200 \mu\text{m}$, o desde 1 hasta $50 \mu\text{m}$, o desde 5 hasta $50 \mu\text{m}$.

El uno o más compuestos activadores son compuestos organometálicos. El uno o más compuestos activadores pueden ser un alumoxano o un activador estequiométrico neutro o iónico. El uno o más compuestos activadores pueden ser metilalumoxano o metilalumoxano modificado.

45 También se proporciona una composición de catalizador soportado para polimerización de olefinas que comprende uno o más soportes de sílice particulada, uno o más compuestos de catalizador, y uno o más compuestos activadores que contienen aluminio, en donde la composición de catalizador soportado tiene una razón de Al/Si en la superficie externa del soporte respecto a Al/Si en la superficie interna del soporte, menor o igual a 3,0, o menor o igual a 2,5.

50 El uno o más compuestos de catalizador comprenden un átomo de circonio o hafnio. La composición de catalizador soportado puede comprender dos o más compuestos de catalizador que comprenden un átomo de circonio o uno de hafnio.

El compuesto de catalizador comprende:

55 (pentametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil) MX_2 ,

(tetrametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil) MX_2 ,

60 (tetrametilciclopentadienil)(butilciclopentadienil) MX_2 ,

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{indenil})_2\text{MX}_2$,

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{tetrahidroindenil})_2\text{MX}_2$,

65 (n-propil ciclopentadienil) $_2\text{MX}_2$,

(n-butil ciclopentadienil)₂MX₂,

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

(propil ciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil)MX₂,

(butil ciclopentadienil)₂MX₂,

(propil ciclopentadienil)₂MX₂ y mezclas de los mismos,

en donde M es Zr o Hf, y X se selecciona de F, Cl, Br, I, Me, bencilo, CH₂SiMe₃, y alquilos o alquenos C₁ a C₅.

La composición de catalizador soportado puede comprender cualquier combinación de las características descritas anteriormente en el presente documento.

Las composiciones de catalizador soportado descritas en el presente documento exhiben propiedades más consistentes, de manera que la fluidez, el tamaño de partícula y la densidad aparente tienen menos variación que para las composiciones catalizadoras preparadas mediante procesos anteriores. Además, las composiciones de catalizador soportado fluyen más fácilmente a temperaturas de funcionamiento elevadas y son capaces de funcionar en un proceso de polimerización de forma continua con una operabilidad mejorada del reactor.

También se proporciona un método para producir una composición de catalizador metaloceno para polimerización de olefinas soportado que comprende las etapas de:

a) formar una suspensión que comprende uno o más soportes particulados, uno o más compuestos de catalizador, un aditivo de continuidad para reducir el ensuciamiento del reactor, y uno o más compuestos activadores en uno o más diluyentes líquidos en donde el uno o más compuestos activadores son compuestos organometálicos; y

b) secar la suspensión para formar la composición de catalizador soportado;

en donde la composición de catalizador soportado tiene un volumen de macroporos, según lo determinado por la norma ISO 15901-1, inferior que o igual a 1,23 cm³ /g y la etapa b) se realiza a una temperatura inferior que o igual a 55 °C y a una presión que es mayor o igual que la presión de vapor del uno o más diluyentes, en donde la presión es menor o igual que 55,158 kPa (8 psia), en donde el compuesto de catalizador comprende:

(pentametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)MX₂,

(tetrametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)MX₂,

(tetrametilciclopentadienil)(butilciclopentadienil)MX₂,

Me₂Si(indenil)₂MX₂,

Me₂Si(tetrahidroindenil)₂MX₂,

(n-propil ciclopentadienil)₂MX₂,

(n-butil ciclopentadienil)₂MX₂,

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

(propil ciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil)MX₂,

(butil ciclopentadienil)₂MX₂,

(propil ciclopentadienil)₂MX₂ y mezclas de los mismos,

en donde M es Zr o Hf, y X se selecciona de F, Cl, Br, I, Me, bencilo, CH₂SiMe₃, y alquilos o alquenos de C₁ a C₅, en donde el aditivo de continuidad comprende:

ésteres de glicerol, aminas etoxiladas, sulfonatos de alquilo y ésteres de ácidos grasos alcoxilados, sales de N-oleilantranilato de cromo, sales de calcio de un ácido medialánico y de di-terc-butilfenol, estearato de aluminio, monooleato de sorbitán, monoestearato de glicerol, toluato de metilo, maleato de dimetilo, fumarato de dimetilo, trimetilamina, 3,3-difenil-3-(imidazol-1-il)-propina y sus mezclas, y el aditivo de continuidad es de desde 0,05 hasta 200 ppmw basado en una tasa de producción de polímero.

ES 2 955 681 T3

La suspensión puede comprender un diluyente líquido. El disolvente líquido puede ser un hidrocarburo saturado o aromático. El diluyente líquido puede comprender tolueno.

5 El secado puede realizarse en condiciones en donde sustancialmente no se forman burbujas de gas de diluyente dentro de los poros de las partículas de soporte.

El secado se realiza a una temperatura inferior que o igual a 55 °C, o inferior que o igual a 50 °C, o inferior que o igual a 45 °C.

10 El secado se realiza a una presión menor o igual a 8 psia. El secado puede realizarse a una presión inferior que o igual a 2 psia, o inferior que o igual a 3 psia, o inferior que o igual a 4 psia, o inferior que o igual a 5 psia, o inferior que o igual a 6 psia.

15 La composición de catalizador soportado formada por el método descrito anteriormente tiene un volumen de macroporos de menos de o igual a 1,23 cm³/g. El volumen de macroporos se determina usando porosimetría de intrusión de mercurio según la norma ISO 15901-1.

20 La composición de catalizador soportado formada por el método descrito anteriormente en el presente documento puede tener un ancho de poro promedio inferior que o igual a 5 µm.

La composición de catalizador soportado formada por el método descrito anteriormente en el presente documento puede tener un ancho de macroporo promedio inferior que o igual a 3 µm, o inferior que o igual a 2 µm, o inferior que o igual a 1 µm, o inferior que o igual a 0,5 µm.

25 La composición de catalizador soportado formada por el método anteriormente descrito puede tener una densidad aparente de penetración mayor o igual a 0,30 g/cm³, o mayor o igual a 0,35 g/cm³, o mayor o igual a 0,40 g/cm³ o mayor o igual a 0,45 g/cm³.

30 El soporte particulado puede ser un óxido o cloruro particulado del grupo 2, 3, 4, 5, 13 y 14. El soporte particulado puede ser una sílice particulada. El soporte particulado puede deshidratarse a una temperatura elevada.

El soporte particulado puede tener un tamaño de partícula promedio en el intervalo de desde 0,1 hasta 500 µm, o desde 1 hasta 200 µm, o desde 1 hasta 50 µm, o desde 5 hasta 50 µm

35 El uno o más compuestos activadores son compuestos organometálicos. El uno o más compuestos activadores pueden ser un aluminóxido o un activador estequiométrico neutro o iónico. El uno o más compuestos activadores pueden ser metilalumóxido o metilalumóxido modificado.

40 La composición de catalizador soportado formada por el método descrito anteriormente en el presente documento puede tener una razón de Al/Si en el área de superficie externa del soporte a Al/Si en el área de superficie interna del soporte de menos de o igual a 3,0, o menos de o igual a 2,5.

45 El uno o más compuestos de catalizador comprenden un átomo de circonio o hafnio. La composición de catalizador soportado puede comprender dos o más compuestos de catalizador que comprenden un átomo de circonio o uno de hafnio.

El compuesto de catalizador comprende:

50 (pentametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)MX₂,

(tetrametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)MX₂,

(tetrametilciclopentadienil)(butilciclopentadienil)MX₂,

55 Me₂Si(indenil)₂MX₂,

Me₂Si(tetrahidroindenil)₂MX₂,

(n-propil ciclopentadienil)₂MX₂,

60 (n-butil ciclopentadienil)₂MX₂,

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

65 (propil ciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil)MX₂,

(butil ciclopentadienil)₂MX₂,

(propil ciclopentadienil)₂MX₂ y mezclas de los mismos,

5 en donde M es Zr o Hf, y X se selecciona de F, Cl, Br, I, Me, bencilo, CH₂SiMe₃, y

alquilos o alquenos C₁ a C₅.

10 El método puede comprender una cualquiera o más de las características descritas anteriormente en el presente documento en cualquier combinación.

También se proporciona un proceso para polimerizar olefinas, comprendiendo el proceso: poner en contacto olefinas con una o más composiciones de catalizador soportado tal como se describe anteriormente en el presente documento en el presente documento en un reactor en condiciones de polimerización para producir un polímero o copolímero de olefina

15

Descripción detallada

20 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 tanto, por ejemplo, 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 manera 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, y similares.

25 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.

30 En el presente documento se describen composiciones de catalizador soportado para la polimerización de olefinas que exhiben características de flujo ventajosas. Las composiciones de catalizador pueden caracterizarse por tener un bajo volumen de macroporos, una alta densidad aparente y una mayor uniformidad de los componentes del catalizador activo a través de una partícula. Las composiciones de catalizador soportado pueden prepararse controlando la temperatura y presión de la composición de catalizador secando durante la fabricación y son capaces de funcionar en un proceso de polimerización de forma continua con buena productividad.

35

Catalizadores

Definiciones generales

40 Tal como se utiliza en el presente documento, una “composición catalizadora soportada” incluye uno o más compuestos de catalizador utilizados para polimerizar olefinas y al menos un activador o, alternativamente, al menos un cocatalizador, y al menos un soporte. La composición de catalizador soportado puede incluir cualquier número de componentes catalizadores en cualquier combinación descrita en el presente documento, así como cualquier activador o cocatalizador en cualquier combinación descrita en el presente documento. Una “composición de catalizador soportado” también contiene uno o más componentes adicionales conocidos en la técnica para reducir o eliminar el ensuciamiento del reactor, tales como aditivos de continuidad.

45

50 Tal como se usa en el presente documento, un “compuesto de catalizador” puede incluir cualquier compuesto que, cuando se activa, es capaz de catalizar la polimerización u oligomerización de olefinas, en el que 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.

Catalizadores convencionales

55 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 estadounidense n.ºs 4.115.639, 4.077.904, 4.482.687, 4.564.605, 4.721.763, 4.879.359 y 4.960.741. Los compuestos de catalizador de metal de transición de tipo convencional que pueden usarse en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, compuestos de metal de transición de los grupos III a VIII de la tabla periódica de los elementos.

60 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. Ejemplos no limitativos de R pueden incluir alcoxilo, fenoxilo, bromuro, cloruro y fluoruro. Los catalizadores de metales de transición de tipo convencional en los que M es titanio pueden incluir, pero no se limitan a, TiCl₄, TiBr₄, Ti(OC₂H₅)₃Cl, Ti(OC₂H₅)Cl₃, Ti(OC₄H₉)₃Cl, Ti(OC₃H₇)₂Cl₂, Ti(OC₂H₅)₂Br₂, TiCl₃.1/3AlCl₃ y Ti(OC₁₂H₂₅)Cl₃.

65

Los compuestos de catalizador de metal de transición de tipo convencional basados en complejos de donantes de electrones de magnesio/titanio que son útiles en la invención se describen, por ejemplo, en las patentes estadounidenses n.ºs 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 no limitativos de compuestos de catalizador de vanadio de tipo convencional incluyen trihaluro de vanadilo, haluros de alcoxilo y alcóxidos tales como VOCl_3 , $\text{VOCl}_2(\text{OBu})$ donde Bu=butilo y $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; tetrahaluro de vanadio y haluros de vanadio, tales como VCl_4 y $\text{VCl}_3(\text{OBu})$; vanadio y vanadil acetil acetatos y cloroacetil acetatos tales como $\text{V}(\text{AcAc})_3$ y $\text{VOCl}_2(\text{AcAc})$ donde (AcAc) es un acetil acetato. Ejemplos de compuestos de catalizador de vanadio de tipo convencional son VOCl_3 , VCl_4 y $\text{VOCl}_2\text{-OR}$ donde R es un radical de hidrocarburo, preferentemente un radical de hidrocarburo alifático o aromático de C₁ a C₁₀ como etilo, fenilo, isopropilo, butilo, propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, hexilo, ciclohexilo, naftilo, etc., y acetatos de acetilo de vanadio.

Los compuestos de catalizador de cromo tipo convencional, a menudo denominados catalizadores de tipo Phillips, adecuados para su uso en la presente invención pueden incluir CrO_3 , cromoceno, cromato de sililo, cloruro de cromilo (CrO_2Cl_2), cromo-2-etil-hexanoato, acetilacetato de cromo ($\text{Cr}(\text{AcAc})_3$), y similares. Se describen ejemplos no limitativos, por ejemplo, en las patentes estadounidenses n.ºs 3.242.099 y 3.231.550.

Otros compuestos de catalizador de metal de transición de tipo convencional y sistemas de catalizador adecuados para su uso en la presente invención 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 invención también pueden tener la fórmula general $\text{M}^1\text{M}^2\text{X}_2\text{Y}_u\text{E}$, donde M¹ es Mg, Mn y/o Ca; t es un número de desde 0,5 hasta 2; M² 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 satisface el estado de valencia de M¹; 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 no limitativos de complejos que satisfacen la fórmula anterior incluyen: $\text{MgTiCl}_5 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{Mg}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_{12} \cdot 7\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{MgTiCl}_5 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{MgTiCl}_5 \cdot 100\text{CH}_3\text{OH}$, MgTiCl_5 tetrahidrofurano, $\text{MgTi}_2\text{Cl}_{12} \cdot 7\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, $\text{MgTi}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{18} \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{MgTiCl}_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{MgTiCl}_6 \cdot 6\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{MgTiCl}_5(\text{OCH}_3) \cdot 2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{MgTiCl}_5\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{MgTiBr}_2\text{Cl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $\text{MnTiCl}_5 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{Cl}_{12} \cdot 7\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, 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 el presente documento pueden activarse con uno o más de los cocatalizadores de tipo convencional descritos a continuación.

Cocatalizadores convencionales

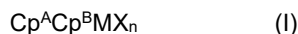
Los compuestos de cocatalizador de tipo convencional para los compuestos de catalizador de metal de transición de tipo convencional anteriores pueden representarse mediante la fórmula $\text{M}^3\text{M}^4\text{X}^2\text{R}^{3-b-c}$, en donde M³ es un metal del grupo IA, IIA, IIB y IIIA de la tabla periódica de los elementos; M⁴ es un metal del grupo IA de la tabla periódica de los elementos; v es un número de desde 0 hasta 1; cada X² es cualquier halógeno; c es un número de desde 0 hasta 3; cada R³ es un radical hidrocarbonado monovalente o hidrógeno; b es un número de desde 1 hasta 4; y en 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 M³ 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 M³ cuya valencia a su vez depende normalmente del grupo particular al que M³ pertenece; y cada R³ 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, pero no se limitan a, 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, como el trihexilaluminio, el trietilaluminio, el trimetilaluminio y el 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 no limitativos de dichos 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. A continuación en el presente documento, estos compuestos se denominarán “metaloceno(s)” o “compuesto(s) catalizador(es) metaloceno”.

El uno o más compuestos de catalizador de metaloceno pueden representarse mediante la fórmula (I):



El átomo de metal “M” del compuesto catalizador de metaloceno, tal como se describe a lo largo de la especificación y las reivindicaciones, puede seleccionarse del grupo formado por átomos de los grupos 3 a 12 y átomos del grupo de los lantánidos; seleccionado del grupo que consiste en los grupos 4, 5 y 6 átomos; Ti, Zr, átomos de Hf o Zr. 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.

M es como se ha descrito anteriormente; cada X 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 (I) pueden ser el mismo o diferentes ligandos de ciclopentadienilo o ligandos isolobales al ciclopentadienilo, cualquiera de los cuales o ambos pueden contener heteroátomos y cualquiera de los cuales o ambos pueden estar sustituidos por un grupo R. Cp^A y Cp^B pueden seleccionarse independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahydroindenilo, fluorenilo y derivados sustituidos de cada uno.

Independientemente, cada Cp^A y Cp^B de la fórmula (I) puede estar sin sustituir o sustituido con uno cualquiera o una combinación de grupos sustituyentes R. Ejemplos no limitantes de grupos sustituyentes R como se usan en la estructura (I) incluyen radicales hidrógeno, hidrocarbilos, hidrocarbilos inferiores, hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbilos, alquilos, alquilos inferiores, alquilos sustituidos, heteroalquilos, alquénilos, alquénilos inferiores, alquénilos sustituidos, heteroalquénilos, alquínilos, alquínilos inferiores, alquínilos sustituidos, heteroalquínilos, alcoxilos, alcoxilos inferiores, ariloxilos, hidroxilos, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, tioxilios, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alquilarilos, alquilarilenos, haluros, haloalquilos, haloalquénilos, haloalquínilos, heteroalquilenos, 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 no limitantes más particulares de sustituyentes R de alquilo asociados con la fórmula (I) incluyen grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo, fenilo, metilfenilo y terc-butilfenilo y similares, incluyendo todos sus isómeros, por ejemplo, butilo terciario, isopropilo y similares. Otros posibles radicales incluyen alquilos y arilos sustituidos como, por ejemplo, fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, yodopropilo, bromohexilo, clorobencilo y radicales organometaloides sustituidos por hidrocarbilo, incluyendo trimetilsililo, trimetilgermilo, metildietilsililo y similares; y radicales organometaloides sustituidos con halocarbilos que incluyen tris(trifluorometil), metilbis(difluorometil)sililo, bromometildimetilgermilo y similares; y radicales de boro disustituidos que incluyen dimetilboro por ejemplo; y radicales del grupo 15 disustituidos, incluyendo dimetilamina, dimetilfosfina, difenilamina, metilfenilfosfina, radicales del grupo 16, incluyendo metoxilo, etoxilo, propoxilo, fenoxilo, metilsulfuro y etilsulfuro. Otros sustituyentes R incluyen olefinas tales como pero no limitados a sustituyentes olefinicamente insaturados incluyendo ligandos terminados en vinilo, por ejemplo 3-butenilo, 2-propenilo, 5-hexenilo y similares. Dos grupos R adyacentes, cuando están presentes, pueden unirse 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 (I) puede seleccionarse independientemente del grupo que consiste en: cualquier grupo saliente, por ejemplo, iones halógenos, hidruros, hidrocarbilos, hidrocarbilos inferiores, hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbilos, alquilos, alquilos inferiores, alquilos sustituidos, heteroalquilos, alquénilos, alquénilos inferiores, alquénilos sustituidos, heteroalquénilos, alquínilos, alquínilos inferiores, alquínilos sustituidos, heteroalquínilos, alcoxilos, alcoxilos inferiores, ariloxilos, hidroxilos, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, tioxilios, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alcarilos, alcarilenos, haluros, haloalquilos, haloalquénilos, haloalquínilos, 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. X también pueden ser alquilos C₁ a C₁₂, alquénilos 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 sus derivados sustituidos. X también puede seleccionarse de hidruro, iones halógeno, alquilos C₁ a C₆, alquénilos C₂ a C₆, alquilarilos C₇ a C₁₈, alcoxilos C₁ a C₆, ariloxilos C₆ a C₁₄, alquilariloxilos C₇ a C₁₆, alquilcarboxilo C₁ a C₆, carboxilatos de alquilo fluorados C₁ a C₆, arilcarboxilatos C₆ a C₁₂, alquilarilcarboxilatos C₇ a C₁₈, fluoroalquilos C₁ a C₆, fluoroalquénilos C₂ a C₆ y fluoroalquilarilos

C₇ a C₁₈. X también puede seleccionarse entre hidruro, cloruro, fluoruro, metilo, fenilo, fenoxi, benzoxi, tosilo, fluorometilos y fluorofenilos. X puede seleccionarse de alquilos C₁ a C₁₂, alquilenilos 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 C₁ a C₁₂ que contienen heteroátomos, arilos C₆ a C₁₂ que contienen heteroátomos y alquilarilos C₁ a C₁₂ que contienen heteroátomos; cloruro, fluoruro, alquilos C₁ a C₆, alquilenilos C₂ a C₆, alquilarilos C₇ a C₁₈, alquilos C₁ a C₆ halogenados, alquilenilos C₂ a C₆ halogenados, y alquilarilos C₇ a C₁₈ halogenados. X puede seleccionarse de fluoruro, metilo, etilo, propilo, fenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, fluorometilo (mono-, di- y trifluorometils) y fluorofenilos (mono-, di-, tri-, tetra- y pentafluorofenilos).

El compuesto de catalizador de metaloceno y/o el componente puede incluir los de fórmula (I) 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 no limitativos de grupo en puente (A) incluyen alquilos divalentes, alquilos inferiores divalentes, alquilos sustituidos divalentes, heteroalquilos divalentes, alquilenilos divalentes, alquilenilos inferiores divalentes, alquilenilos sustituidos divalentes, heteroalquilenilos 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, haloalquilenos 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. Otros ejemplos no limitantes de grupo puente A incluyen grupos hidrocarbonados divalentes que contienen al menos un átomo de los grupos 13 a 16, como por ejemplo, pero sin limitarse a ello, al menos uno de los átomos de carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, aluminio, boro, germanio y estaño, y combinaciones de los mismos; en donde el heteroátomo también puede ser alquilo o arilo C₁ a C₁₂ sustituido para satisfacer la valencia neutra. El grupo en puente (A) también puede contener grupos sustituyentes R como los definidos anteriormente para la fórmula (I), incluidos radicales halógenos y hierro. Ejemplos no limitativos más particulares del grupo en puente (A) están representados por alquilenos C₁ a C₆, alquilenos C₁ a C₆ sustituidos, oxígeno, azufre, R'₂C=, R'₂Si=, -Si(R')₂Si(R'₂)-, R'₂Ge=, R'P= (en donde “=” representa dos enlaces químicos), R' se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidruro, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, organometaloide sustituido con hidrocarbilo, organometaloide sustituido con halocarbilo, boro disustituido, átomos del Grupo 15 disustituidos, átomos del Grupo 16 sustituidos y radical halógeno; y en donde dos o más R' pueden unirse para formar un anillo o sistema de anillos. El compuesto de catalizador de metaloceno en puente de fórmula (II) puede tener dos o más grupos en puente (A).

Otros ejemplos no limitativos del grupo en puente (A) pueden incluir metileno, etileno, etilideno, propilideno, isopropilideno, difenilmetileno, 1,2-dimetiletieno, 1,2-difeniletieno, 1,1,2,2-tetrametiletieno, 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 en donde el átomo de Si se reemplaza por un átomo de Ge o un átomo de C; dimetilsililo, dietilsililo, dimetilgermilo y dietilgermilo.

El grupo en puente (A) también puede ser cíclico, comprendiendo, por ejemplo, de 4 a 10, de 5 a 7 miembros de anillo. Los miembros del anillo pueden seleccionarse de entre los elementos mencionados anteriormente, de uno o más de B, C, Si, Ge, N y O. Ejemplos no limitantes de estructuras de anillo que pueden estar presentes como o parte de la fracción puente son ciclobutilideno, ciclopentilideno, ciclohexilideno, cicloheptilideno, ciclooctilideno y los anillos correspondientes en los que uno o dos átomos de carbono se sustituyen 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.

Los grupos en 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 está presente, el uno o más sustituyentes puede(n) seleccionarse del grupo que consiste en hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo, tal como metilo) y halógeno (por ejemplo, F, Cl). Los uno o más grupos Cp a los que pueden fusionarse opcionalmente los restos puente cíclicos anteriores pueden estar saturados o insaturados, y se seleccionan del grupo que consiste en aquellos que tienen 4 a 10, más particularmente 5, 6, o 7 miembros de anillo (seleccionados del grupo que consiste en C, N, O y S) tal 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 y no limitantes de estos sustituyentes son grupos hidrocarbilo (particularmente alquilo) y átomos de halógeno.

Los ligandos Cp^A y Cp^B de fórmula (I) y (II) pueden ser diferentes entre sí o iguales entre sí.

ES 2 955 681 T3

Los compuestos de catalizadores de metaloceno pueden incluir compuestos de metaloceno monoligando (por ejemplo, componentes catalizadores de monociclopentadienilo) como los descritos en el documento WO 93/08221, por ejemplo.

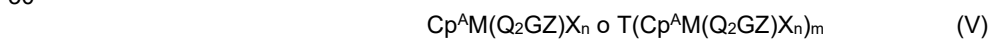
5 El al menos un compuesto catalizador metaloceno puede ser un metaloceno “medio sándwich” no puenteado representado por la fórmula (IV):



10 en donde Cp^{A} se define como para los grupos Cp en (I) y es un ligando que está unido a M; cada X se une químicamente a M; Q también está unido a Cp^{A} ; X es un grupo saliente como se ha descrito anteriormente en (I); n oscila entre 0 y 3, o es 1 o 2; n oscila entre 0 y 3, o es 1 o 2. Cp^{A} puede seleccionarse del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo, su versión sustituida y combinaciones de los mismos.

15 En la fórmula (IV), Q se selecciona del grupo que consiste en ROO^- , RO^- , $\text{R}(\text{O})^-$, $-\text{NR}-$, $-\text{CR}_2-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}_2$, $-\text{CR}_3$, $-\text{SR}$, $-\text{SiR}_3$, $-\text{PR}_2$, $-\text{H}$, 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, alquenos, alquenos inferiores, alquenos sustituidos, heteroalquenos, alquinos, alquinos inferiores, alquinos sustituidos, heteroalquinos, alcoxilos, alcoxilos inferiores, ariloxilos, hidroxilos, alquiltios, alquilos inferiores tios, ariltios, tioxilos, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alquilarilos, alquilarilenos, haluros, haloalquilos, haloalquenos, haloalquinos, 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. R puede seleccionarse entre alquilos de C_1 a C_6 , arilos de C_6 a C_{12} , alquilaminas de C_1 a C_6 , alquilarilaminas de C_6 a C_{12} , alcoxilos de C_1 a C_6 y ariloxilos de C_6 a C_{12} . Los ejemplos no limitativos de Q incluyen carbamatos C_1 a C_{12} , carboxilatos C_1 a C_{12} (por ejemplo, pivalato), alilos C_2 a C_{20} y heteroalilos C_2 a C_{20} .

25 Descritos de otra manera, los metalocenos “medio sándwich” anteriores pueden describirse como en la fórmula (II), tal como se describe en, por ejemplo, la patente US 6.069.213:



30 en donde M, Cp^{A} , X y n son como se definieron anteriormente;

35 Q_2GZ forma una unidad ligando polidentada (por ejemplo, pivalato), en la que 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 formado por $-\text{O}-$, $-\text{NR}-$, $-\text{CR}_2-$ y $-\text{S}-$; G es o bien carbono o bien silicio; y Z se selecciona del grupo que consiste en R, $-\text{OR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{CR}_3$, $-\text{SR}$, $-\text{SiR}_3$, $-\text{PR}_2$, e hidruro, siempre que cuando Q es $-\text{NR}-$, entonces Z se selecciona del grupo que consiste en $-\text{OR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{SR}$, $-\text{SiR}_3$, PR_2 y siempre esa valencia neutra para Q se cumple con Z; y en el que cada R se selecciona independientemente del grupo que
40 consiste en hidrocarbilos, hidrocarbilos inferiores, hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbilos, alquilos, alquilos inferiores, alquilos sustituidos, heteroalquilos, alquenos, alquenos inferiores alquenos sustituidos, heteroalquenos, alquinos, alquinos inferiores, alquinos sustituidos, heteroalquinos, alcoxilos, alcoxilos inferiores, ariloxilos, hidroxilos, alquiltios, alquiltios inferiores tios, ariltios, tioxilos, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alcarilos, alcarilenos, haluros, haloalquilos, haloalquenos, haloalquinos, 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. R puede seleccionarse del grupo que consiste en grupos que contienen heteroátomos C_1 a C_{10} , alquilos C_1 a C_{10} , arilos C_6 a C_{12} , alquilarilos C_6 a C_{12} , alcoxilos C_1 a C_{10} y ariloxilos C_6 a C_{12} ;

50 n puede ser 1 o 2;

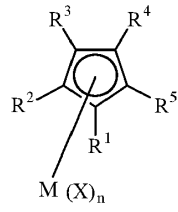
T es un grupo en puente seleccionado del grupo que consiste en alquilenos C_1 a C_{10} , arilenos C_6 a C_{12} y grupos que contienen heteroátomos C_1 a C_{10} y grupos heterocíclicos C_6 a C_{12} , en el que cada grupo T une en puente grupos “ $\text{Cp}^{\text{A}}\text{M}(\text{Q}_2\text{GZ})\text{X}_n$ ” adyacentes, y está unido químicamente a los grupos Cp^{A} ;

55 m puede ser un número entero de desde 1 hasta 7; o m puede ser un número entero de desde 2 hasta 6.

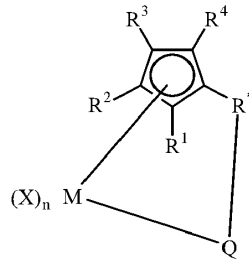
El compuesto de catalizador de metaloceno puede describirse más particularmente en estructuras (VIa), (VIb), (VIc), (VI d), (VIe) y (Vf):

60

5



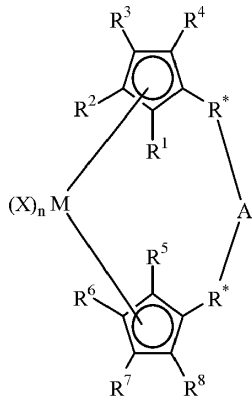
(VIa-i)



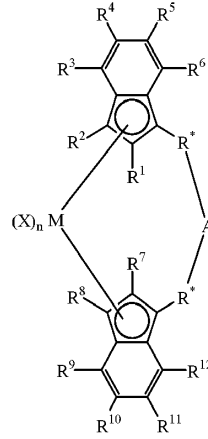
(VIa-ii)

10

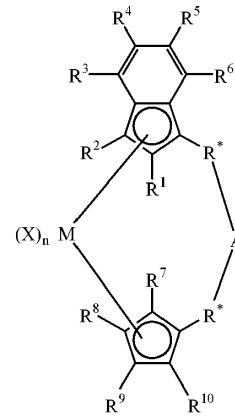
15



(VIb)



(VIc)



(VI d)

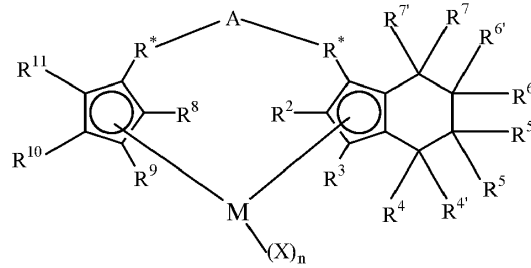
20

25

30

35

40

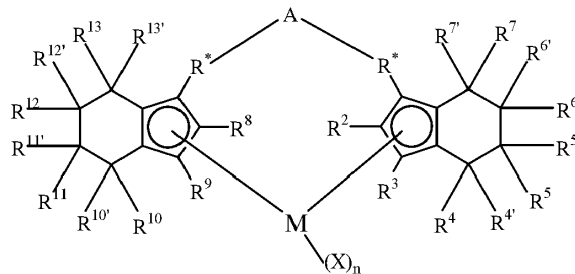


(VIe)

45

50

55



(VI f)

60

65

en donde en las estructuras (VIa) a (VI f), M se selecciona del grupo formado por átomos del grupo 3 al grupo 12, se selecciona del grupo formado por átomos del grupo 3 al grupo 10, se selecciona del grupo formado por átomos del grupo 3 al grupo 6, se selecciona del grupo formado por átomos del grupo 4, se selecciona del grupo formado por Zr y Hf o es Zr; en 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, alquenilos, alquenilos inferiores alquenilos sustituidos, heteroalquenilos, alquinilos, alquinilos inferiores, alquinilos sustituidos, heteroalquinilos, alcoxilos, alcoxilos inferiores, ariloxilos, hidroxilos, alquiltios,

alquiltios inferiores, ariltios, tioxilos, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alquilarilos, alquilarilenos, haloalquilos, haloalquilenos, haloalquiniolos, heteroalquilos, heterociclos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomos, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltios, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxicarbonilos, ariloxicarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquil-carbamoilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos, alquilenos, arilos, arilenos, alcoxilos, ariloxilos, aminas, arilaminas (por ejemplo, piridilo), alquilaminas, fosfinas, alquilfosfinas, alquilos sustituidos, arilos sustituidos, alcoxilos sustituidos, ariloxilos sustituidos, aminas sustituidas, alquilaminas sustituidas, fosfinas sustituidas, alquilfosfinas sustituidas, carbamatos, heteroalquilos, carboxilatos (ejemplo mplos no limitativos de carbamatos y carboxilatos adecuados incluyen trimetilacetato, trimetilacetato, metilacetato, p-toluato, benzoato, dietilcarbamato y dimetilcarbamato), alquilos fluorados, arilos fluorados y alquilcarboxilatos fluorados; en donde los grupos saturados que definen Q pueden comprender de desde 1 hasta 20 átomos de carbono; y en donde los grupos aromáticos pueden comprender de desde 5 hasta 20 átomos de carbono; en donde R* puede seleccionarse de alquilos divalentes, alquilos inferiores divalentes, alquilos sustituidos divalentes, heteroalquilos divalentes, alquilenos divalentes, alquilenos inferiores divalentes, alquilenos sustituidos divalentes, heteroalquilenos divalentes, alquiniolos divalentes, alquiniolos inferiores divalentes, alquiniolos sustituidos divalentes, heteroalquiniolos 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, haloalqueniolos divalentes, haloalquiniolos 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 pertenecer al grupo de los hidrocarbilenos divalentes e hidrocarbilenos que contienen heteroátomos, seleccionados del grupo que consiste en alquilenos, alquilenos sustituidos e hidrocarbilenos que contienen heteroátomos, seleccionados del grupo que consiste en alquilenos C₁ a C₁₂, alquilenos sustituidos C₁ a C₁₂ e hidrocarbilenos que contienen heteroátomos C₁ a C₁₂, o seleccionados del grupo que consiste en alquilenos C₁ a C₄. Ambos grupos R* pueden ser idénticos en estructuras (Vf).

A es como se describió anteriormente para (A) en la estructura (II), y más particularmente, se selecciona 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; o se selecciona del grupo que consiste en hidrocarburos cíclicos C₅ a C₈, -CH₂CH₂-, =CR₂ y =SiR₂; en donde R se selecciona del grupo que consiste en alquilos, cicloalquilos, arilos, alcoxilo, 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; o A puede estar ausente, 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 desde 0 hasta 4, o desde 1 hasta 3, o desde 1 o 2; 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, alqueniolos, alqueniolos inferiores, alqueniolos sustituidos, heteroalqueniolos, alquinos, alquinos inferiores, alquinos sustituidos, heteroalquinos, alquinos, alquinos inferiores, alquilos sustituidos, heteroalquilos, alcoxilos, alcoxilos inferiores, ariloxilos, hidroxilos, alquiltios, alquilos inferiores, tios, ariltios, tioxilos, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alquilarilos, alquilarilenos, halogenuros, haloalquilos, haloalqueniolos, haloalquiniolos, heteroalquilos, heterociclos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomos, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltios, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxicarbonilos, ariloxicarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquil-carbamoilos, aciloxilos, acilaminos, aroilaminos, a través de R¹³ también pueden seleccionarse independientemente de alquilos C₁ a C₁₂, alqueniolos 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, alqueniolos C₂ a C₆, alquilarilos C₇ a C₁₈, fluoroalquilos C₁ a C₆, fluoroalqueniolos C₂ 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; en 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 forman un sistema de anillo de carbono de 6 miembros conjugado que puede o no estar sustituido.

Se contempla que los compuestos catalizadores metalocénicos descritos anteriormente incluyan sus isómeros estructurales u ópticos o enantioméricos (mezcla racémica), o puedan ser un enantiómero puro.

65

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

- 5 El “compuesto de catalizador de metaloceno” puede comprender cualquier combinación de las características descritas anteriormente.

10 Los compuestos de metaloceno y catalizadores son conocidos en la técnica y uno o más pueden utilizarse en el presente documento. Los metalocenos adecuados incluyen, pero no se limitan a, todos los metalocenos descritos y referenciados en las patentes estadounidenses citadas anteriormente, así como también las descritas y referenciadas en las patentes estadounidenses n.ºs 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 estadounidense n.º 2007/0055028, y las solicitudes PCT publicadas n.ºs WO 97/22635, WO 00/0699/22, WO 01/30860, WO 01/30861, WO 02/46246, WO 02/50088, WO 04/026921 y WO 06/019494. Los catalizadores adicionales adecuados para su uso en el presente documento incluyen los mencionados en las patentes estadounidenses n.ºs 6.309.997, 6.265.338, la publicación de solicitud de patente estadounidense 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.

20 Catalizadores que contienen el grupo 15

La composición de catalizador soportado incluye uno o catalizadores de metaloceno como se describió anteriormente. Pueden incluirse otros catalizadores de poliolefina convencionales así como también los catalizadores que contienen átomos del grupo 15 descritos a continuación.

25 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. El componente catalizador que contiene el grupo 15 puede ser un complejo de un metal del grupo 4 y de uno a cuatro ligandos, de forma que el metal del grupo 4 tenga al menos dos coordenadas, y la fracción o fracciones de coordinación incluyan 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.

35 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.

40 Los componentes catalizadores que contienen el grupo 15 pueden incluir $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(2,4,6\text{-Me}_3\text{fenil}))_2\text{MX}_2$, y $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(2,3,4,5,6\text{-Me}_5\text{fenil}))_2\text{MX}_2$, en donde M es Zr o Hf, y X se selecciona entre F, Cl, Br, I, Me, bencilo, CH_2SiMe_3 , y alquilos o alquenos C_1 a C_5 .

El componente catalizador que contiene el grupo 15 puede incluir un compuesto de bisamida tal como $[(2,3,4,5,6\text{-Me}_5\text{C}_6)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBz}_2$.

45 Catalizadores mixtos

Además, un tipo de compuesto de catalizador descrito anteriormente puede combinarse con otro tipo de compuesto de catalizador descrito en el presente documento con uno o más activadores o métodos de activación descritos a continuación.

50 Se contempla además que se pueden combinar otros catalizadores con los compuestos de catalizador de metaloceno descritos en la presente 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.

55 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. Los ejemplos no limitativos de catalizadores mixtos y sistemas de catalizador se describen 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.

60 Activadores y métodos de activación para compuestos catalizadores

Un activador, o cocatalizador, 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, 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.

65

Además, el activador puede ser una base de Lewis, tal como, por ejemplo, dietil éter, dimetil éter, 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).

5 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
10 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
15 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 sililio 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
20 mismos. Además, los métodos de activación tales como el uso de radiación (véase EP-B 1-0-615-981), oxidación electroquímica y similares también se contemplan como métodos de activación para los fines de representar el compuesto de catalizador de metaloceno neutro o precursor a un catión metaloceno capaz de polimerizar olefinas. Otros activadores o métodos para activar un compuesto de catalizador de metaloceno se describen, por ejemplo, en las patentes
25 estadounidenses n.ºs 5.849.852, US-5.859.653 y US-5.869.723 y el documento PCT WO 98/32775.

30 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
35 alumoxanos y alumoxanos modificados. Para descripciones adicionales, véanse las patentes estadounidenses n.ºs n.ºs 4.665.208, 4.952.540, 5.041.584, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031 y EP-0-561-476 A1, EP 0 279 586 B1, EP 0 516 476 A, EP 0-594-218 A1 y WO 94/10180.

40 Los aluminoxanos pueden producirse mediante la hidrólisis del respectivo compuesto de trialquilaluminio. El MMAO puede producirse mediante la hidrólisis de trimetilaluminio y un trialquilaluminio 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, cuyos ejemplos no limitativos se describen en, por ejemplo, las patentes estadounidenses n.ºs 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419,
45 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031, 5.391.793, 5.391.529, 5.693.838, 5.731.253, 5.731.451, 5.744.656, 5.847.177, 5.854.166, 5.856.256 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.
50 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 estadounidense n.º 5.041.584).

55 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 estadounidense n.º 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.

60 Los ejemplos de activadores estequiométricos neutros pueden incluir boro, telurio, aluminio, galio e indio trisustituídos o mezclas de los mismos. Los tres grupos sustituyentes pueden seleccionarse cada uno independientemente del grupo de alquilo, alqueno, halógeno, alquilo sustituido, arilo, arilhaluro, alcoxilo y haluros. Los tres grupos sustituyentes pueden seleccionarse independientemente del grupo de halógeno, arilo mono o multicíclicos (incluyendo halosustituídos), alquilo y compuestos alqueno y mezclas de los mismos; o grupos alqueno que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, grupos alcoxilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y grupos arilo que tienen de 3 a 20 átomos de carbono (incluyendo arilo sustituido). Alternativamente, los tres grupos son alquilo que tienen 1 a 4 grupos carbono, fenilo, naftilo o mezclas de los mismos. Los tres grupos pueden ser grupos arilo halogenados, por ejemplo fluorados. En otros ejemplos ilustrativos, el activador estequiométrico neutro es triperfenil boro o triperfluoronaptil boro.

65 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. Dichos compuestos y similares 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 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, un sistema de catalizadores o compuesto de catalizador de metaloceno está en una forma soportada, por ejemplo, cuando se deposita, se pone en contacto o se incorpora, se adsorbe o se absorbe en, o sobre, un soporte o portador.

Como se usa en el presente documento, 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, circonía, montmorilonita, filosilicato, alúmina de alúmina-alúmina, sílice-cromo, sílice-titanía, cloruro de magnesio, grafito, magnesia, titanía, circonía, montmorilonita, filosilicato y similares.

El soporte puede tener un tamaño de partícula promedio en el intervalo de desde 0,1 hasta 500 μm , o desde 1 hasta 200 μm , o desde 1 hasta 50 μm o desde 5 hasta 50 μm .

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

El soporte puede tener un área superficial en el intervalo de desde 10 hasta 700 m^2/g o de desde 50 hasta 500 m^2/g , o de desde 100 hasta 400 m^2/g .

El soporte puede tener un volumen previo en el intervalo de desde 0,1 hasta 4,0 cc/g , o desde 0,5 hasta 3,5 cc/g , o desde 0,8 hasta 3,00 cc/g .

El soporte, como un óxido inorgánico, puede tener una superficie de 10 a 700 m^2/g , un volumen de poros de 0,1 a 4,0 cc/g y un tamaño medio de partícula de 1 a 500 μm . Alternativamente, el soporte puede tener una superficie de 50 a 500 m^2/g , un volumen de poros de 0,5 a 3,5 cc/g y un tamaño de partícula promedio de 10 a 200 μm . El área de superficie del soporte puede estar en el rango de 100 a 400 m^2/g , un volumen de poro de 0,8 a 3,0 cc/g y un tamaño de partícula promedio de 5 a 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.º 5.473.202 y 5.770.755; el catalizador puede secarse por pulverización como se describe, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 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 estadounidense n.º 5.688.880.

Composiciones de catalizador soportado y métodos de preparación

Las composiciones de catalizador soportado descritas en la presente descripción comprenden un soporte particulado como se describió anteriormente en el presente documento, uno o más compuestos de catalizador como se describió anteriormente en el presente documento y uno o más compuestos activadores como se describió anteriormente en el presente documento.

El uno o más compuestos de catalizador comprenden un átomo de circonio o hafnio. Los compuestos de catalizador comprenden:

(pentametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil) MX_2 ,

(tetrametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil) MX_2 ,

(tetrametilciclopentadienil)(butilciclopentadienil) MX_2 ,

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{indenil})_2\text{MX}_2$,

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{tetrahidroindenil})_2\text{MX}_2$,

(n-propil ciclopentadienil) $_2\text{MX}_2$,

(n-butil ciclopentadienil) $_2\text{MX}_2$,

(1-metil, 3-butil ciclopentadienil) $_2\text{MX}_2$,

(propil ciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil) MX_2 ,

- (butil ciclopentadienil)₂MX₂,
- 5 (propil ciclopentadienil)₂MX₂ y mezclas de los mismos,
 en donde M es Zr o Hf, y X se selecciona de F, Cl, Br, I, Me, bencilo, CH₂SiMe₃, y
 alquilos o alquenos C₁ a C₅.
- 10 La composición de catalizador soportado puede comprender dos o más compuestos de catalizador que comprenden un
 átomo de circonio o uno de hafnio. Los dos o más compuestos de catalizador pueden comprender uno o más compuestos
 de metaloceno y uno o más compuestos metálicos que contienen el grupo 15. El compuesto de metaloceno comprende
- 15 (pentametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)MX₂,
 (tetrametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)MX₂,
 (tetrametilciclopentadienil)(butilciclopentadienil)MX₂,
- 20 Me₂Si(indenil)₂MX₂,
 Me₂Si(tetrahidroindenil)₂MX₂,
- 25 (n-propil ciclopentadienil)₂MX₂,
 (n-butil ciclopentadienil)₂MX₂,
 (1-metil, 3-butil ciclopentadienil)₂MX₂,
- 30 (propil ciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil)MX₂,
 (butil ciclopentadienil)₂MX₂,
- 35 (propil ciclopentadienil)₂MX₂ y mezclas de los mismos,
 en donde M es Zr o Hf, y X se selecciona de F, Cl, Br, I, Me, bencilo, CH₂SiMe₃, y alquilos o alquenos C₁ a C₅.
 y el compuesto catalizador que contiene grupo 15 y metal puede comprender
- 40 HN(CH₂CH₂N(2,4,6-Me₃fenil))₂MX₂ o
 HN(CH₂CH₂N(2,3,4,5,6-Me₅fenil))₂MX₂, donde M es Zr o Hf, y X se selecciona entre F, Cl, Br, I, Me, bencilo,
 CH₂SiMe₃, y alquilos o alquenos C₁ a C₅.
- 45 La composición de catalizador soportado puede comprender dos compuestos de catalizador seleccionados de:
- 50 (pentametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)MX₂,
 (tetrametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)MX₂,
 (tetrametilciclopentadienil)(butilciclopentadienil)MX₂,
 Me₂Si(indenil)₂MX₂,
- 55 Me₂Si(tetrahidroindenil)₂MX₂,
 (n-propil ciclopentadienil)₂MX₂,
 (n-butil ciclopentadienil)₂MX₂,
- 60 (1-metil, 3-butil ciclopentadienil)₂MX₂,
 (propil ciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil)MX₂,
- 65 (butil ciclopentadienil)₂MX₂ o

(propil ciclopentadienil)₂MX₂, y

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

5 Me, bencilo, CH₂SiMe₃, y alquilos o alquenilos C₁ a C₅.

Las composiciones de catalizador soportado pueden comprender un contenido de diluyente líquido de 7 % o menos, o 6 % o menos, o 5 % o menos, o 4 % o menos, o 3 % o menos. Las composiciones de catalizador soportado pueden comprender un contenido de tolueno de 7 % o menos, o 6 % o menos, o 5 % o menos, o 4 % o menos, o 3 % o menos.

10 Las composiciones de catalizador soportado pueden comprender una sílice particulada, metilalumoxona, uno o más compuestos de catalizador como se describió anteriormente en el presente documento y un contenido de tolueno de 7 % o menos, o 6 % o menos, o 5 % o menos, o 4 % o menos, o 3 % o menos en base al peso total de la composición de catalizador soportado.

15 Ventajosamente, las composiciones de catalizador soportado descritas en el presente documento tienen un volumen de macroporos de menos de o igual a 1,23 cm³/g. Esto se compara con composiciones catalizadoras soportadas conocidas que tienen un volumen de macroporos superior a 1,23 cm³/g. Un volumen de macroporos bajo puede ser indicativo de una mejor dispersión de los compuestos catalizadores y/o de los compuestos activadores dentro de la estructura interna de poros de la partícula catalizadora soportada. Un volumen de macroporos elevado puede ser indicativo de una dispersión más pobre de los compuestos de catalizadores y/o de los compuestos activadores dentro de la estructura interna de poros del soporte y de una tendencia de estos compuestos a descascarillarse en la superficie exterior de las partículas del soporte durante la preparación del catalizador.

25 Ventajosamente, las composiciones de catalizador soportado descritas en el presente documento tienen una alta densidad aparente relativa. Sin pretender imponer ninguna teoría, una alta densidad aparente es indicativa de una dispersión superior de compuestos de catalizador y/o compuestos activadores dentro de la estructura de poros internos de la partícula de catalizador soportado y menos tendencia a que estos compuestos se apoyen en la superficie exterior de las partículas de soporte durante la preparación del catalizador. Esto puede dar como resultado un empaquetamiento superior de las partículas de catalizador soportadas que conducen a la alta densidad aparente observada.

30 Ventajosamente, las composiciones de catalizador soportado descritas en la presente descripción tienen una excelente fluidez probablemente como consecuencia de tener una dispersión mejorada de compuestos de catalizador y/o compuestos activadores dentro de la estructura de poros internos de la partícula de catalizador soportada y menos tendencia a que estos compuestos se apoyen en la superficie exterior de las partículas de soporte durante la preparación del catalizador.

35 Ventajosamente, las composiciones de catalizador soportado descritas en la presente descripción operan bien en reacciones de polimerización y tienen una tendencia reducida a formar "puntos calientes" en una superficie de la partícula de catalizador, probablemente como consecuencia de tener una dispersión mejorada de compuestos de catalizador y/o compuestos activadores dentro de la estructura de poros internos de la partícula de catalizador soportada y menos tendencia a que estos compuestos se apoyen en la superficie exterior de las partículas de soporte durante la preparación del catalizador.

40 La superficie de una partícula de soporte sobre la que se dispersan los compuestos de catalizador y/o los compuestos activadores incluye la superficie interna del soporte, pero también incluye dispersión sobre la superficie externa, que es considerablemente más pequeña. La dispersión estará presente en aquellas superficies de la partícula que son accesibles para los componentes de catalizador. Una composición de catalizador más preferida contendrá componentes de catalizador altamente dispersos, todos o sustancialmente todos los cuales están ubicados en la superficie interna del soporte en lugar de en la superficie exterior del mismo. La ubicación de los componentes del catalizador se puede inferir de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopía electrónica de barrido de baja tensión (LVSEM), mediciones de microscopía electrónica de alta resolución (AEM), así como directamente medidas por espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS), todas las cuales son bien conocidas por los expertos en las técnicas respectivas.

45 Una forma de cuantificar los catalizadores preferidos anteriores es medir las relaciones de elementos de componente de catalizador a un elemento en el soporte, (en adelante "elemento de soporte") tal como sílice.

50 Por ejemplo, la relación entre el aluminio (presente en un compuesto activador) y el elemento de soporte se determina mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) normalizando con hidrógeno y metales. Por ejemplo, para un soporte de sílice tratado con activador de alumoxano, la razón aluminio/silicio se mediría por XPS para el alumoxano soportado por sílice y una muestra triturada del alumoxano soportado por sílice. La razón del no triturado (Al: Si) con respecto al triturado (Al: Si) se correlaciona directamente con la razón de aluminio con respecto a silicio fuera de las partículas de soporte sobre la relación de aluminio a silicio dentro de las partículas de soporte mencionadas en el párrafo anterior. (La palabra "triturado" se refiere a un sólido finamente molido, como el que se ha machacado con mortero hasta obtener un polvo fino). Por ejemplo, si los datos XPS muestran que la concentración de silicio es del 18,39 % y la concentración de aluminio es del 6,58 % en la primera muestra que no está triturada, entonces la relación entre aluminio y silicio en esa muestra es 6,58 dividido entre 18,39, que es 0,36. Cuando se tritura la muestra, si el XPS muestra que ahora hay un 18,91 % de silicio y un 6,04 % de aluminio, la razón aluminio/silicio

en la muestra triturada es 6,04 dividido entre 18,91, que es 0,32. La razón de aluminio con respecto a silicio en el exterior y el aluminio y el silicio en el interior se determina dividiendo 0,36 por 0,32 para llegar a una relación final de 1,12. Para los fines de esta descripción se supone que el aluminio medido en las muestras trituradas que es de la superficie "externa" de la partícula de soporte es insignificante cuando se incluye en el aluminio total.

Pueden generarse datos de XPS similares mediante métodos conocidos en la técnica para soportar materiales distintos de sílice y pueden analizarse de la misma manera que el ejemplo de sílice anterior. La disposición preferida de que los componentes del catalizador estén bien dispersos por la superficie de la partícula implica que no haya una desposición preferente de los componentes del catalizador en la superficie externa. En otras palabras, significa que los componentes del catalizador están distribuidos de manera sustancialmente uniforme por las superficies interna y externa de la partícula. Esta distribución uniforme se aproxima en la medida en que las mediciones XPS de la composición catalizadora preferida indican sustancialmente ninguna disposición preferencial del compuesto catalizador/alumoxano en la superficie externa del soporte. Así, esta descripción también proporciona composiciones que comprenden alumoxanos y soportes y/o complejos de alumoxano-metal de transición y soportes que tienen más alumoxanos en el interior que en el exterior. En particular, la razón del aluminio con respecto al elemento de soporte exterior y el aluminio y el elemento de soporte interior debe ser de aproximadamente 3,0:1 o menos, o de aproximadamente 2,5:1 o menos, o de aproximadamente 1,5:1 o menos, o de aproximadamente 1,0:1,0, o de aproximadamente 0,85:1,0 o menos. En el caso de que se utilicen soportes no silíceos, entonces el elemento seleccionado para el estudio y comparación XPS como se ha comentado anteriormente sería el metal del grupo 2, 3, 4 o 5 óxido metálico, la sílice de los silicatos o el carbono de la poliolefina. En caso de que se combinen distintos soportes, también deberán combinarse las proporciones elementales seleccionadas. En el caso especial de soportes de alúmina, se podría medir las cantidades relativas de aluminio a carbono, ya que los soportes de alúmina no contienen carbono y los alumoxanos lo hacen. En ese caso, la relación relevante sería la relación del carbono al aluminio fuera del soporte a la relación del carbono al aluminio dentro del soporte.

Los métodos para preparar las composiciones de catalizador soportado pueden implicar formar una suspensión de uno o más soportes de partículas, uno o más compuestos de catalizador, un aditivo de continuidad para reducir el ensuciamiento del reactor y uno o más compuestos activadores en uno o más diluyentes líquidos, en el que el uno o más compuestos activadores son compuestos organometálicos y luego secar la suspensión a temperaturas menores o iguales a 55 °C y en condiciones de presión controlada, en donde la presión es menor o igual a 8 psia. La suspensión puede formarse combinando, mezclando, mezclando, modificando o similares.

La composición de catalizador soportado puede formarse combinando uno o más compuestos de catalizador con uno o más compuestos de activador y luego combinando la mezcla resultante con uno o más soportes de partículas. La composición de catalizador soportado puede formarse combinando uno o más compuestos de activador con uno o más soportes de partículas y luego combinando la mezcla resultante con uno o más compuestos de catalizador. Los componentes se combinan en presencia de un diluyente líquido. El diluyente empleado en la formación de la suspensión puede ser un material capaz de disolver o suspender el compuesto de catalizador y el compuesto activador, y suspender el soporte particulado. Por ejemplo, hidrocarburos tales como alcanos lineales o ramificados que incluyen n-hexano, n-pentano e isopentano; aromáticos tales como tolueno y xileno; e hidrocarburos halogenados tales como diclorometano son útiles como diluyente. El diluyente puede tener un punto de ebullición de desde 0 °C hasta 150 °C.

Se pueden usar los mismos o diferentes diluyentes para el compuesto de catalizador y el compuesto activador.

En un método, el activador puede comprender un alumoxano, por ejemplo, metilalumoxano o metilalumoxano modificado. En un método, el diluyente puede comprender tolueno.

El tiempo de contacto para el uno o más activadores y uno o más compuestos de catalizador puede variar dependiendo de una o más de las condiciones de temperatura y presión, el tipo de aparato de mezclado y las cantidades de los componentes que van a combinarse.

La combinación del uno o más activadores con uno o más compuestos de catalizador puede tener lugar durante un período de entre 1 minuto y 2 horas.

Después de combinar, el uno o más activadores y uno o más compuestos de catalizador, la mezcla resultante puede mantenerse durante un período de entre 1 minuto y 2 horas. La mezcla puede mantenerse a una temperatura de entre 10 °C y 50 °C, o de entre 15 °C y 35 °C.

La mezcla de compuestos activadores y compuestos de catalizador se puede añadir al soporte particulado. El soporte de partículas puede suspenderse en un diluyente líquido adecuado antes de la adición. El diluyente líquido puede comprender tolueno.

La combinación de la mezcla de uno o más activadores y uno o más compuestos de catalizador con uno o más soportes en forma de partículas puede tener lugar durante un período de 1 minuto a 2 horas.

ES 2 955 681 T3

Después de combinar, el de uno o más activadores, uno o más compuestos de catalizador y uno o más soportes particulados, la mezcla puede mantenerse durante un período entre 1 minuto y 2 horas. La mezcla puede mantenerse a una temperatura de entre 10 °C y 50 °C, o de entre 15 °C y 35 °C.

5 El secado de la composición de catalizador para eliminar el diluyente líquido puede realizarse a temperatura elevada. El secado se realiza a una temperatura inferior que o igual a 55 °C o inferior que o igual a 50 °C o inferior que o igual a 45 °C, o inferior que o igual a 40 °C, o inferior que o igual a 35 °C, o inferior que o igual a 30 °C.

10 El secado puede realizarse en condiciones de presión controlada. El secado se realiza a una presión inferior que o igual a 55,158 kPa (8 psia). El secado puede realizarse a una presión inferior que o igual a 13,790 kPa (2 psia), o inferior que o igual a 20,684 kPa (3 psia), o inferior que o igual a 27,579 kPa (4 psia), o inferior que o igual a 34,473 kPa (5 psia), o inferior que o igual a 41,369 kPa (6 psia).

15 El secado puede realizarse en condiciones de presión controlada. El secado se realiza a una presión mayor o igual que la presión de vapor del diluyente o diluyentes.

En cualquiera de las realizaciones anteriores, el secado puede realizarse con una purga o escasez de gas inerte. El gas inerte puede ser nitrógeno.

20 En cualquiera de las realizaciones anteriores, el secado puede realizarse agitando o mezclando continuamente la suspensión de catalizador soportado.

25 Las cantidades de compuesto de catalizador y compuesto activador empleado en la suspensión del catalizador, activador y material de soporte pueden depender de la naturaleza del activador. Cuando el activador es un alumoxano ramificado o cíclico, la relación molar de átomos de aluminio (del activador) al metal de transición (del compuesto de catalizador) en la suspensión puede ser entre 10 y 5000, o entre 50 y 1000, o entre 100 y 500.

30 La cantidad de soporte particulado empleado en la formación de la suspensión puede ser del 1 al 90 por ciento en peso, o del 10 al 80 por ciento en peso, o del 20 al 75 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición del catalizador soportado.

35 Una característica del método de preparación de la composición de catalizador soportado es que después de formar una suspensión que comprende uno o más soportes en forma de partículas, uno o más compuestos de activador y uno o más compuestos de catalizador en uno o más diluyentes líquidos, la suspensión se seca para formar la composición de catalizador soportado. Sin pretender imponer ninguna teoría, se ha reconocido que cuando el secado se realiza a temperaturas más altas y/o al vacío más alto, se forman burbujas de diluyente gaseoso en los poros del soporte en la suspensión. Esto puede ocurrir cuando la presión en el secador es menor que la presión de vapor de los diluyentes o diluyente. Esto puede dar como resultado compuestos de catalizador y/o compuestos activadores que se solubilizan y migran a la superficie exterior de las partículas de soporte. Al controlar el perfil de temperatura/presión durante el secado de la composición de catalizador soportado, tal migración puede minimizarse o reducirse.

40 La suspensión puede secarse de manera que el contenido líquido de la composición de catalizador soportado sea del 7 % en peso o menos, o del 5 % en peso o menos, o del 4 % en peso o menos, o del 3 % en peso o menos, o del 2 % en peso o menos. La suspensión se puede secar de modo que el contenido de tolueno de la composición de catalizador soportado sea del 7 % en peso o menos, o el 5 % en peso o menos, o el 4 % en peso o menos, o el 3 % en peso o menos, o el 2 % en peso o menos.

45 En el método según se describe en la presente memoria, el peso de sólidos en la suspensión puede ser superior a 300 kg, o superior a 400 kg, o superior a 500 kg.

50 La suspensión puede tener un porcentaje en peso de sólidos en el diluyente líquido entre el 5 % en peso y el 60 % en peso, o entre el 10 % en peso y el 50 % en peso, o entre el 20 % en peso y el 40 % en peso.

55 El soporte de partículas puede comprender un óxido de partículas 2, 3, 4, 5, 13 y 14 en forma de partículas o cloruro. El soporte de partículas puede comprender una sílice particulada. El soporte particulado puede deshidratarse a una temperatura elevada.

60 El soporte particulado puede tener un tamaño de partícula promedio en el intervalo de desde 0,1 hasta 500 µm, o desde 1 hasta 200 µm, o desde 1 hasta 50 µm, o desde 5 hasta 50 µm.

65 La composición de catalizador soportado puede retenerse en forma de flujo sustancialmente seca y/o libre o puede volverse a suspender en un líquido adecuado. La composición de catalizador soportado puede mezclarse con un material protector adecuado tal como aceite mineral para su almacenamiento.

Aditivos/auxiliares continuidad

Se usan uno o más aditivos de continuidad para, por ejemplo, ayudar a regular los niveles estáticos en reactores de polimerización. El aditivo de continuidad se usa como parte de la composición de catalizador soportado. El aditivo de continuidad puede soportarse sobre el óxido inorgánico de la composición de catalizador soportado descrita en el presente documento.

5 Los aditivos de continuidad comprenden ésteres de glicerol, aminas etoxiladas (por ejemplo, N,N-bis(2- hidroxietil)octadecilamina), alquilsulfonatos y ésteres alcoxilados de ácidos grasos, sales de N-oleilantranilato de cromo, sales cálcicas de un ácido medialano y di-terc-butilfenol; estearato de aluminio, monooleato de sorbitán, monoestearato de glicerol, toluato de metilo, maleato de dimetilo, fumarato de dimetilo, trietilamina y 3,3-difenil-3-(imidazol-1 -y 1) -propina.

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

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

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

25 Los aditivos de continuidad se añaden al reactor en una cantidad que varía de 0,05 a 200 ppm en peso, o de 2 a 100 ppm en peso, o de 2 a 50 ppm en peso, en base a la tasa de producción de polímero. Los aditivos de continuidad también se pueden añadir al reactor en una cantidad de 2 ppm en peso o más, en base a la velocidad de producción de polímero.

Métodos de uso de las composiciones de catalizador soportado

35 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.

40 La composición de catalizador soportado como se describió anteriormente en la presente descripción puede introducirse directamente en el reactor de polimerización como un polvo sustancialmente seco. El catalizador puede estar en forma de una suspensión en un líquido adecuado.

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 mezclado y las cantidades de los componentes que van a combinarse.

45 Procesos de polimerización

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. El reactor puede ser un reactor de polimerización de lecho fluidizado en fase gaseosa.

50 Las composiciones catalizadoras soportadas preparadas por los métodos aquí descritos son adecuadas para su uso en cualquier proceso de prepolimerización y/o polimerización en una amplia gama de temperaturas y presiones. Las temperaturas pueden estar en el intervalo de -60 °C a 280 °C, de 50 °C a 200 °C; de 60 °C a 120 °C de 70 °C a 100 °C o de 80 °C a 95 °C.

60 El proceso de polimerización de olefinas puede ser un proceso de polimerización en solución, a alta presión, en suspensión o en fase gaseosa de uno o más monómeros de olefinas que tengan de 2 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 12 átomos de carbono, y más preferentemente de 2 a 8 átomos de carbono. El proceso 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 o similares.

65 Otras olefinas útiles en el proceso de polimerización 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, pero no se limitan a, 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 comonomero 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 preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono, se polimeriza en un proceso en fase gaseosa. En otra realización del proceso de polimerización, el etileno o el propileno se polimerizan con al menos dos comonomeros diferentes, opcionalmente uno de los cuales puede ser un dieno, para formar un terpolímero.

El proceso de polimerización puede estar dirigido 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, incluyendo etileno y/u otras olefinas que tengan de 4 a 12 átomos de carbono. El proceso de polimerización puede comprender el contacto de etileno y opcionalmente una alfa-olefina con una o más de las composiciones catalizadoras descritas anteriormente en un reactor en condiciones de 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.

Un proceso de polimerización en suspensión generalmente utiliza presiones en el rango de 1 a 50 atmósferas e incluso mayores y temperaturas en el rango de 0 °C a 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 comonomeros y a menudo hidrógeno junto con el catalizador. La suspensión que incluye diluyente se retira de manera intermitente 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, preferentemente un alcano ramificado. El medio empleado debería ser líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando se usa un medio de propano, el proceso debe funcionar por encima de la temperatura y presión críticas del diluyente de reacción. Preferentemente, se emplea un medio de hexano o isobutano.

Un proceso de polimerización preferido es la polimerización en forma de partículas, o un proceso de lechada 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 estadounidense n.º 3.248.179. Otros procesos de lodos 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 no limitantes de procesos de suspensión incluyen procesos de tanque continuo o tanque agitado. Además, otros ejemplos de procesos de suspensión se describen en la patente estadounidense n.º 4.613.484. Ejemplos de procesos de solución se describen en las patentes estadounidenses n.ºs 4.271.060, 5.001.205, 5.236.998 y 5.589.555.

Ejemplos

Medición de densidad aparente relativa del catalizador

Se vertieron aproximadamente 10 gramos de composición de catalizador soportado en un cilindro graduado de 50 ml. La parte inferior del cilindro se golpeó con una barra de madera al menos 50 Veces hasta que el nivel de sólidos fue constante. Se calculó la densidad aparente relativa a partir del peso del catalizador dividido por el volumen final.

Ensayo de flujo en embudo sobre la composición de catalizador soportado

El siguiente procedimiento describe las etapas seguidas para medir la fluidez de la composición de catalizador soportado mediante el uso de la prueba del embudo. Los tamaños de los embudo utilizados fueron de 14, 12, 10 y 7 mm de apertura. Las etapas fueron las siguientes:

- 1) Se pesaron veinte gramos de la muestra de catalizador a medir en el embudo de 14 mm con la parte inferior cubierta.
- 2) Se inició un cronómetro cuando se retiró la cubierta inferior.
- 3) El cronómetro se detuvo cuando la muestra completa había pasado.
- 4) Se registró el tiempo de cronómetro y se repitió el procedimiento usando un embudo de menor tamaño. Si el catalizador no fluyó a través de un embudo de cierto tamaño, no se realizaron pruebas adicionales mediante el uso de un embudo de menor tamaño.

Todas las manipulaciones para la densidad aparente relativa y las pruebas de flujo de embudo se llevaron a cabo dentro de una caja de guantes bajo una atmósfera de nitrógeno.

Preparación de catalizador

En un recipiente de acero inoxidable de cono de cono de 10 litros equipado con un agitador de cinta, se añadieron 1900 ml de tolueno seco y el agitador comenzó a 60 RPM. A continuación se añadieron 1060 gramos de solución de MAO al 30 % en peso en tolueno de Albemarle Corp. En un frasco de vidrio, dicloruro de dimetilsililo-bis-tetrahidroindenilo zirconio de Albemarle Corp. (19,0 g) se mezcló con tolueno (581 g) con una barra de agitación. La suspensión se vertió en el mezclador y la agitación continuó durante 60 minutos a temperatura ambiente. A continuación, se aumentó la velocidad de mezcla a 120 RPM. Se añadieron ocho gramos de sílice de ES70 o ES70X (PQ Corp) deshidratadas a 600 °C al mezclador a una velocidad lenta. La suspensión se agitó a temperatura ambiental durante 25 minutos. Doscientos cincuenta ml de AS990 al 10 % en peso (Unianation Technologies, contiene 88 % en peso de S202 y 12 % en peso de sílice de syloide) en tolueno o 9 % en peso de solución Varónica S202 (Evonik) en tolueno se añadió lentamente a la mezcladora. La suspensión de catalizador se agitó durante otros 30 minutos a temperatura ambiente. El catalizador final se secó al vacío con agitación mecánica bajo diversas condiciones de temperatura y presión. Los detalles se recogen en la tabla 1, junto con los resultados de la densidad aparente relativa y la fluidez.

Ejemplo	Soporte de sílice	Temp. de secado (°C)	Vacío, pulgada Hg (medido fuera del recipiente)	Densidad aparente relativa del catalizador, g/cm ³	Fluidez [los números indican por qué abertura del embudo (mm) fluyó a través el catalizador]
A**	ES70	70	30	0,29	Sin flujo
B**	ES70	70	30	0,29	Sin flujo
C**	ES70	65	30	0,35	Sin flujo
D**	ES70	65	30	0,35	Sin flujo
E**	ES70	60	30	0,35	12, 14
F	ES70	55	30	0,35	Sin flujo
G	ES70X	55	28,5	0,39	7, 10, 12, 14
H*	ES70	45	18*	0,45	12, 4
I	ES70	55	28	0,41	7, 10, 12, 14
*Nota: Este catalizador se secó en un Rota-vap, no se utilizó agitación mecánica, se midió el vacío en el recipiente.					
**Ejemplos comparativos					

Los resultados indican que las composiciones de catalizador soportado secadas a menor temperatura y/o mayor presión presentan ventajosamente una mejor fluidez y una mayor densidad aparente relativa. Los catalizadores que tienen una mejor fluidez y una mayor densidad aparente probablemente tienen menos compuestos activadores y catalizadores situados en la superficie exterior de las partículas de soporte.

Análisis XPS sobre distribución metálica

Las composiciones de catalizador soportado se analizaron (sin triturar y triturado) mediante XPS y los resultados se muestran en latabla 2.

Ejemplos	Cat. sin triturar			Cat. triturado			Al/Si
	Al	Si	Al/Si	Al	Si	Al/Si	Sin triturar/triturado
A**	12,13	11,26	1,08	6,15	18,61	0,33	3,26
B**	11,64	8,98	1,30	6,91	16,34	0,42	3,07
C**	13,7	9,18	1,49	8,11	16,21	0,50	2,98
D**	11,62	12,07	0,96	5,53	17,46	0,32	3,04
E**	11,48	13,02	0,88	6,11	20,26	0,30	2,92
F	11,66	11,9	0,98	6,15	19,03	0,32	3,03
G	11,25	11,65	0,97	6,66	19,66	0,34	2,85
H	11,79	13,25	0,89	7,34	18,68	0,39	2,26
I	6,58	18,39	0,36	6,04	18,91	0,32	1,12
**Ejemplos comparativos							

En referencia a la tabla 2, un valor alto de “Al/Si sin triturar/triturado” indica que hay más Al en el exterior de una partícula de catalizador soportada. Un valor bajo de “Al/Si sin triturar/triturado” indica que hay más Al en la estructura interior de los poros de una partícula de catalizador soportado. Las composiciones de catalizador soportado secadas a menor temperatura y/o mayor presión presentan ventajosamente valores inferiores de “Al/Si sin triturar/triturado”, lo que indica que hay más Al localizado en la estructura de poros interior de la partícula de catalizador soportado.

La porosidad de las composiciones catalizadoras soportadas, junto con la sílice deshidratada utilizada para preparar los catalizadores (ES70 deshidratada a 600 °C y con un contenido de agua del 1 % en peso) se examinó mediante porosimetría de intrusión de mercurio de acuerdo con la norma ISO 15901-1. Los volúmenes de poros macro y meso se determinaron utilizando un porosímetro de mercurio AutoPore V 9600 de Micromeritics. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Tabla 3								
Ejemplo	Volumen total de intrusión a 60K psia cm ³ /g	Tamaño de macroporo μm	Tamaño de mesoporo Å	BD a 0,53 psia g/cm ³	Densidad aparente a 60K psia g/cm ³	Porosidad %	Vol de macroporos cm ³ /g	Vol de mesoporos cm ³ /g
ES70-600 °C	3,7193	4,93	102,0	0,2320	1,6938	86,30	2,00	1,72
C**	2,1244	7,56	101,5	0,3741	1,8213	79,46	1,24	0,88
I	1,5447	0,315	96,5	0,4734	1,7612	73,12	0,80	0,75
**Ejemplo comparativo								

Los resultados indican una clara diferencia entre el volumen de macroporos del catalizador soportado de composición C, que se secó a 65 °C, y el catalizador soportado de composición I, que se secó a 55 °C. El menor volumen de macroporos del catalizador I, en comparación con el catalizador C, es indicativo de una dispersión superior de los componentes del catalizador (metilalumoxano y compuestos del catalizador) a través de los macroporos de una partícula de soporte. Ambas composiciones de catalizador soportado, C e I, tienen volúmenes de macroporos inferiores a los del soporte de sílice ES-70.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de catalizador metaloceno para polimerización de olefinas soportado que comprende uno o más soportes particulados, uno o más compuestos catalizadores, un aditivo de continuidad para reducir el ensuciamiento del reactor y uno o más compuestos activadores, en donde la composición de catalizador soportado se forma secando una suspensión que incluye el uno o más soportes particulados, el uno o más compuestos catalizadores, el aditivo de continuidad, el uno o más compuestos activadores y un diluyente, y tiene un volumen de macroporos, determinado según la norma ISO 15901-1, inferior que o igual a 1,23 cm³/g, en donde el secado se realiza a una temperatura inferior que o igual a 55 °C y a una presión inferior que o igual a 55,158 kPa (8 psia) en donde el uno o más compuestos activadores son compuestos organometálicos, en donde el compuesto de catalizador comprende:
- (pentametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)MX₂,
 (tetrametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)MX₂,
 (tetrametilciclopentadienil)(butilciclopentadienil)MX₂,
 Me₂Si(indenil)₂MX₂,
 Me₂Si(tetrahidroindenil)₂MX₂,
 (n-propil ciclopentadienil)₂MX₂,
 (n-butil ciclopentadienil)₂MX₂,
 (1-metil, 3-butil ciclopentadienil)₂MX₂,
 (propilciclopentadienil) (tetrametilciclopentadienil)MX₂,
 (butil ciclopentadienil)₂MX₂,
 (propil ciclopentadienil)₂MX₂ y mezclas de los mismos,
- en donde M es Zr o Hf, y X se selecciona de F, Cl, Br, I, Me, bencilo, CH₂SiMe₃, y alquilos o alquénilos de C₁ a C₅, en donde el aditivo de continuidad comprende: ésteres de glicerol, aminas etoxiladas, sulfonatos de alquilo y ésteres de ácidos grasos alcoxilados, sales de N-oleilantranilato de cromo, sales de calcio de un ácido medialánico y de di-terc-butilfenol, estearato de aluminio, monooleato de sorbitán, monoestearato de glicerol, toluato de metilo, maleato de dimetilo, fumarato de dimetilo, trimetilamina, 3,3-difenil-3-(imidazol-1-il)-propina y sus mezclas, y el aditivo de continuidad es de desde 0,05 hasta 200 ppmw basado en una tasa de producción de polímero.
2. Una composición de catalizador para polimerización de olefinas soportado según la reivindicación 1, en donde la composición de catalizador soportado tiene una densidad aparente relativa mayor o igual a 0,30 g/cm³, o mayor o igual a 0,35 g/cm³, o mayor o igual a 0,40 g/cm³ o mayor o igual a 0,45 g/cm³, en donde la densidad aparente relativa se calcula usando el método definido en la descripción.
3. Una composición de catalizador para polimerización de olefinas soportado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el soporte particulado es un óxido o cloruro particulado de los grupos 2, 3, 4, 5, 13 y 14.
4. Una composición de catalizador para polimerización de olefinas soportado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el uno o más compuestos activadores es un alumoxano o un activador estequiométrico neutro o iónico.
5. Un método para producir una composición de catalizador metaloceno para polimerización de olefinas soportado que comprende las etapas de:
- a) formar una suspensión que comprende uno o más soportes particulados, uno o más compuestos de catalizador, un aditivo de continuidad para reducir el ensuciamiento del reactor, y uno o más compuestos activadores en uno o más diluyentes líquidos en donde el uno o más compuestos activadores son compuestos organometálicos; y
 b) secar la suspensión para formar la composición de catalizador soportado;
- en donde la composición de catalizador soportado tiene un volumen de macroporos, según lo determinado por la norma ISO 15901-1, inferior que o igual a 1,23 cm³/g y la etapa b) se realiza a una temperatura inferior que o igual a 55 °C y a una presión que es mayor o igual que la presión de vapor del uno o más diluyentes, en donde la presión es menor o igual que 55,158 kPa (8 psia), en donde el compuesto de catalizador comprende:
- (pentametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)MX₂,
 (tetrametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)MX₂,
 (tetrametilciclopentadienil)(butilciclopentadienil)MX₂,
 Me₂Si(indenil)₂MX₂,
 Me₂Si(tetrahidroindenil)₂MX₂,
 (n-propil ciclopentadienil)₂MX₂,
 (n-butil ciclopentadienil)₂MX₂,

(1-metil, 3-butil ciclopentadienil)₂MX₂,
 (propilciclopentadienil) (tetrametilciclopentadienil)MX₂,
 (butil ciclopentadienil)₂MX₂,
 (propil ciclopentadienil)₂MX₂ y mezclas de los mismos,

5

en donde M es Zr o Hf, y X se selecciona de F, Cl, Br, I, Me, bencilo, CH₂SiMe₃, y alquilos o alquenos de C₁ a C₅, en donde el aditivo de continuidad comprende:

10

ésteres de glicerol, aminas etoxiladas, sulfonatos de alquilo y ésteres de ácidos grasos alcoxilados, sales de N-oleilantranilato de cromo, sales de calcio de un ácido medialánico y de di-terc-butilfenol, estearato de aluminio, monooleato de sorbitán, monoestearato de glicerol, toluato de metilo, maleato de dimetilo, fumarato de dimetilo, trimetilamina, 3,3-difenil-3-(imidazol-1-il)-propina y sus mezclas, y el aditivo de continuidad es de desde 0,05 hasta 200 ppmw basado en una tasa de producción de polímero.

15

6. Un método según la reivindicación 5, en donde el diluyente líquido comprende un hidrocarburo alifático o aromático.

7. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6, en donde la composición de catalizador soportado tiene una densidad aparente relativa mayor o igual a 0,30 g/cm³, o mayor o igual a 0,35 g/cm³, o mayor o igual a 0,40 g/cm³ o mayor o igual a 0,45 g/cm³, en donde la densidad aparente relativa se calcula usando el método definido en la descripción.

20

8. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en donde el soporte particulado es un óxido o cloruro particulado de los grupos 2, 3, 4, 5, 13 y 14.

25

9. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en donde el uno o más compuestos activadores es un alumoxano o un activador estequiométrico neutro o iónico.

30

10. Un proceso para polimerizar olefinas, comprendiendo el proceso: poner en contacto olefinas con una o más composiciones de catalizador soportado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en un reactor en condiciones de polimerización para producir un polímero o copolímero de olefina.