

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 981 308**

51 Int. Cl.:

**C07F 5/06** (2006.01)

**C08F 110/02** (2006.01)

**C08F 4/6592** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.08.2015 PCT/US2015/046955**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.03.2016 WO16036559**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2015 E 15763696 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2024 EP 3189062**

54 Título: **Proceso para producir activadores catalíticos**

30 Prioridad:

**03.09.2014 US 201462045225 P**

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

**08.10.2024**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MUNRO, IAN M. y  
CANN, KEVIN J.**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

ES 2 981 308 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

Proceso para producir activadores catalíticos

5 **Campo**

La presente descripción se refiere a métodos para preparar activadores de catalizadores y a su uso en procesos para polimerizar olefinas. En particular, la descripción se refiere a los activadores de catalizadores derivados de alquilos de aluminio y a su uso con catalizadores de tipo metalloceno y/o catalizadores de metales de transición de tipo convencional.

**Antecedentes**

15 Masayuki Fujita y col.: "Enhancement of productivity, molecular weight and stereoregularity of 1-butene polymerization by MAO modification", *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 205, n.º. 7, 1 de mayo de 2004, páginas 884-887 se refiere a la mejora de la productividad, el peso molecular y la estereorregularidad de la polimerización del 1-buteno mediante la modificación del MAO. El documento US-6664208 se refiere a un oxicompuerto de aluminio modificado, a un catalizador de polimerización que contiene dicho oxicompuerto de aluminio modificado como componente y a un proceso para producir un polímero con dicho catalizador.

20 El documento WO 2008/036591 se refiere a activadores de catalizadores, procesos para su fabricación y uso de los mismos en catalizadores y polimerización de olefinas.

25 El documento WO 94/10180 se refiere a ariloxialuminoxanos en los que un grupo ariloxi sustituido o no sustituido está directamente unido al átomo de aluminio de un aluminoxano, de modo que una cantidad predominante de restos ariloxi, tales como los que comprenden una estructura  $-OC_6H_5$ , son un sustituyente del aluminio.

30 I Tritto y col.: "Novel aluminum based cocatalysts for metallocene catalysed olefin polymerization", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.*, vol. 204-205, 15 de septiembre de 2003, páginas 305-314 se refiere a nuevos cocatalizadores a base de aluminio para la polimerización de olefinas catalizada por metalloceno.

35 Un enfoque importante de la industria de las poliolefinas en los últimos años ha sido en el desarrollo de nuevos catalizadores que proporcionen productos nuevos y mejorados. Los catalizadores de metalloceno, por ejemplo, se usan ahora ampliamente para producir polímeros de poliolefina, tales como polímeros de polietileno. Los catalizadores de metalloceno generalmente requieren un activador o cocatalizador para lograr niveles de actividad comercialmente aceptables. En este sentido, el uso de metilalumoxano (MAO) como activador o cocatalizador para catalizadores de metalloceno, particularmente, catalizadores soportados es omnipresente.

40 Sin embargo, MAO tiene claras desventajas. Su preparación es cara, en parte debido al alto costo de la materia prima primaria, el trimetilaluminio (TMA). Además, la consistencia de un lote a otro del MAO puede ser variable.

45 Los activadores moleculares o cocatalizadores, tales como los boranos ácidos de Lewis, también se han utilizado con los metallocenos, sin embargo, su utilidad en los procesos de formación de partículas, tales como los procesos en fase gaseosa y en suspensión, puede complicarse por su cinética de polimerización rápida, lo que puede provocar problemas de morfología de las partículas de polímero y la consiguiente incrustación del reactor.

50 Por lo tanto, sería deseable proporcionar activadores o cocatalizadores de potencialmente bajo costo, útiles en la polimerización de olefinas, que sean ventajosos de preparar y manejar y que también sean capaces de funcionar en un proceso de polimerización con buena productividad.

**Resumen**

55 En un aspecto de la invención, se proporciona un método para producir una composición activadora para la polimerización de olefinas, el método comprende las etapas de:

(a) combinar al menos un compuesto que comprende al menos un resto hidrógeno activo y al menos un sustituyente de flúor con agua; y

60 (b) agregar al menos un compuesto que comprende al menos un resto alquilo de aluminio;

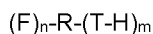
en donde el al menos un compuesto que comprende al menos un resto alquilo de aluminio es un trialquilaluminio.

El al menos un compuesto que comprende al menos un resto alquilo de aluminio es un trialquilaluminio.

65

El trialquilaluminio puede ser trimetilaluminio, trietilaluminio, triisopropilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio o combinaciones de los mismos.

5 El al menos un compuesto que comprende al menos un resto hidrógeno activo y al menos un sustituyente de flúor puede representarse mediante la fórmula:



10 en donde R es un resto orgánico que comprende hasta 100 átomos distintos de hidrógeno;

T es -O, -S, -NR' o -PR', en donde R' es un radical hidrocarbilo, un radical trihidrocarbilsililo, un radical germilo trihidrocarbilo o hidrógeno;

15 n es un número igual a 1 o mayor; y

m es un número de entre 1 y 10.

20 El al menos un resto hidrógeno activo puede ser -OH, -SH, -NHR'' o -PHR'', en donde ''R'' es un radical hidrocarbilo, un radical trihidrocarbilsililo, un radical germilo trihidrocarbilo o hidrógeno.

El al menos un compuesto que comprende al menos un resto hidrógeno activo y al menos un sustituyente de flúor puede representarse mediante la fórmula:



en donde R es un resto orgánico que comprende hasta 100 átomos distintos de hidrógeno;

n es un número igual a 1 o mayor; y

30 m es un número de entre 1 y 5.

El al menos un compuesto que comprende al menos un resto hidrógeno activo y al menos un sustituyente de flúor puede representarse mediante la fórmula:

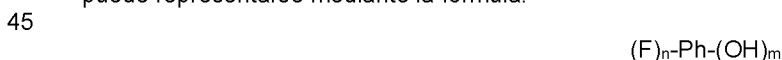


en donde Ar es un resto aromático o heteroaromático que comprende hasta 100 átomos distintos de hidrógeno;

n es un número igual a 1 o mayor; y

40 m es un número de entre 1 y 5.

El al menos un compuesto que comprende al menos un resto hidrógeno activo y al menos un sustituyente de flúor puede representarse mediante la fórmula:



en donde n es un número de entre 1 y 5; y

50 m es un número de entre 1 y 5.

El al menos un compuesto que comprende al menos un resto hidrógeno activo y al menos un sustituyente de flúor puede representarse mediante la fórmula:



en donde Ra es un resto alifático que comprende hasta 100 átomos distintos de hidrógeno;

n es un número igual a uno o mayor; y

60 m es un número de entre 1 y 5.

La composición activadora puede comprender el producto o productos de reacción de un trialquilaluminio, un fluorofenol y agua. El fluorofenol puede ser perfluorofenol. El trialquilaluminio puede ser triisobutilaluminio. La composición activadora puede comprender el producto o productos de reacción de triisobutilaluminio, perfluorofenol y agua.

65

5 También se proporciona una composición activadora soportada para la polimerización de olefinas que comprende una cualquiera o más de las composiciones activadoras mencionadas anteriormente y un soporte. El soporte puede comprender uno o más compuestos que comprenden óxidos y cloruros de los grupos 2, 3, 4, 5, 13 y 14 o materiales orgánicos en forma de partículas. El soporte puede ser un material inorgánico en partículas o un material orgánico en partículas. El material inorgánico en partículas puede ser un óxido inorgánico en partículas. El óxido inorgánico en partículas puede ser una sílice en partículas o una alúmina en partículas. El soporte puede ser un soporte tratado en donde el soporte mencionado anteriormente se trata con uno o más compuestos que reaccionan con la funcionalidad química en la superficie del soporte, tales como uno o más compuestos de alquilo de aluminio, alumoxanos o silanos.

10 En algunas formas, la composición activadora soportada puede tener la composición activadora, al menos en parte, unida químicamente al soporte. En otras formas, la composición activadora soportada puede tener la composición activadora mezclada físicamente con el soporte, es decir, no unida químicamente al soporte.

15 Se proporciona una composición activadora para la polimerización de olefinas que comprende al menos un compuesto que comprende al menos un resto [Al-O-R] en donde R es un resto orgánico que tiene hasta 100 átomos distintos de hidrógeno y en donde R comprende al menos un sustituyente de flúor.

20 En el compuesto que comprende al menos un resto [Al-O-R], -O-R puede ser independientemente cada aparición un resto fluoroariloxi, un resto fluoroariloxi sustituido, un resto fluoroheteroariloxi, un resto fluoroheteroariloxi sustituido, un resto fluorohidrocarbiloxi o un resto fluorohidrocarbiloxi sustituido.

25 El resto fluoroariloxi puede ser un resto fluorofenoxi tal como un resto perfluorofenoxi que tiene de 1 a 5 sustituyentes de flúor. El resto fluorofenoxi puede ser pentafluorofenoxi. El resto fluorohidrocarbiloxi puede ser un resto fluoroalcoxi tal como un resto alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> que tiene uno o más sustituyentes de flúor. El resto fluoroalcoxi puede ser trifluorometoxi o pentafluoroetoxi.

30 En el compuesto que comprende al menos un resto [Al-O-R], -O-R puede ser un resto hidrocarbiloxi o ariloxi o heteroariloxi que a su vez están sustituidos con uno o más sustituyentes que contienen flúor. Por ejemplo, -O-R puede ser un resto ariloxi que tiene uno o más sustituyentes trifluorometilo.

El compuesto que comprende al menos un resto [Al-O-R] según este aspecto puede comprender dos o más átomos de aluminio.

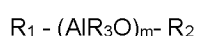
35 El átomo de aluminio del al menos un resto [Al-OR] puede sustituirse además con uno o más grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> lineales o ramificados, o uno o más grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> o uno o más grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

40 También se proporciona una composición activadora soportada para la polimerización de olefinas que comprende uno cualquiera o más de los compuestos anteriormente mencionados que comprenden al menos un resto [Al-O-R] según este aspecto y un soporte. El soporte puede comprender uno o más compuestos que comprenden óxidos y cloruros de los grupos 2, 3, 4, 5, 13 y 14 o materiales orgánicos en forma de partículas. El soporte puede ser un material inorgánico en partículas o un material orgánico en partículas. El material inorgánico en partículas puede ser un óxido inorgánico en partículas. El óxido inorgánico en partículas puede ser una sílice en partículas o una alúmina en partículas. El soporte puede ser un soporte tratado en donde el soporte mencionado anteriormente se trata con uno o más compuestos que reaccionan con la funcionalidad química en la superficie del soporte, tales como uno o más compuestos de alquilo de aluminio, alumoxanos o silanos.

50 En algunas formas, la composición activadora soportada puede tener el compuesto que comprende al menos un resto [Al-O-R] según este aspecto, al menos en parte, unido químicamente al soporte. En otras formas, la composición activadora soportada puede tener el compuesto que comprende

al menos un resto [Al-O-R] según este aspecto mezclado físicamente con el soporte, es decir, no unido químicamente al soporte.

55 Se proporciona una composición activadora para la polimerización de olefinas que comprende uno o más de un fluoroalcoxilumoxano, un fluoroariloxialumoxano o un fluoroheteroariloxialumoxano de fórmula:



60 en donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> independientemente cada aparición es un grupo alifático o aromático C<sub>1</sub>-<sub>40</sub> o un derivado fluorado del mismo o R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> juntos forman un enlace covalente;

65 en donde R<sub>3</sub>, independientemente cada aparición es un grupo alcoxi, ariloxi o heteroariloxi monovalente fluorado que contiene de 1 a 100 átomos de carbono o R<sub>1</sub>, con la condición de que, en al menos una aparición por molécula, R<sub>3</sub> sea un grupo alcoxi, ariloxi o heteroariloxi fluorado monovalente que contenga de 1 a 100 átomos de carbono; y

m es un número de entre 1 y 1000.

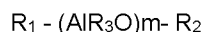
El resto fluoroariloxi puede ser un resto fluorofenoxi tal como un resto perfluorofenoxi que tiene de 1 a 5 sustituyentes de flúor. El resto fluorofenoxi puede ser pentafluorofenoxi. El resto fluoroalcoxi puede ser un resto alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> que tiene uno o más sustituyentes de flúor. El resto fluoroalcoxi puede ser trifluorometoxi o pentafluoroetoxi.

También se proporciona una composición activadora soportada para la polimerización de olefinas que comprende uno cualquiera o más de los fluoroalcoxialumoxanos, fluoroariloxialumoxanos o fluoroheteroariloxialumoxanos anteriormente mencionados según este aspecto y un soporte. El soporte puede comprender uno o más compuestos que comprenden óxidos y cloruros de los grupos 2, 3, 4, 5, 13 y 14 o materiales orgánicos en forma de partículas. El soporte puede ser un material inorgánico en partículas o un material orgánico en partículas. El material inorgánico en partículas puede ser un óxido inorgánico en partículas. El óxido inorgánico en partículas puede ser una sílice en partículas o una alúmina en partículas. El soporte puede ser un soporte tratado en donde los soportes anteriormente mencionados se tratan con uno o más compuestos que reaccionan con la funcionalidad química en la superficie del soporte, tales como uno o más compuestos de alquilo de aluminio, alumoxanos o silanos.

En algunas formas, la composición activadora soportada puede tener el fluoroalcoxialumoxano, el fluoroariloxialumoxano o el fluoroheteroariloxialumoxano, al menos en parte, unidos químicamente al soporte. En otras formas, la composición activadora soportada puede tener el fluoroalcoxialumoxano, el fluoroariloxialumoxano o el fluoroheteroariloxialumoxano mezclados físicamente con el soporte, es decir, no unidos químicamente al soporte.

Las composiciones activadoras y las composiciones activadoras soportadas descritas anteriormente son fáciles de preparar y utilizan materiales fácilmente accesibles y comparativamente económicos. Cuando se combinan con compuestos catalizadores adecuados, las composiciones activadoras o las composiciones activadoras soportadas proporcionan composiciones catalíticas o composiciones catalíticas soportadas que tienen una actividad excelente en la polimerización de olefinas.

Se proporciona un fluoroalcoxialumoxano, fluoroariloxialumoxano o fluoroheteroariloxialumoxano de fórmula:



en donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> independientemente cada aparición es un grupo alifático o aromático C<sub>1-40</sub> o un derivado fluorado del mismo o R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> juntos forman un enlace covalente;

en donde R<sub>3</sub>, independientemente cada aparición es un grupo alcoxi, ariloxi o heteroariloxi monovalente fluorado que contiene de 1 a 100 átomos de carbono o R<sub>1</sub>, con la condición de que, en al menos una aparición por molécula, R<sub>3</sub> sea un grupo alcoxi, ariloxi o heteroariloxi fluorado monovalente que contenga de 1 a 100 átomos de carbono; y

m es un número de entre 1 y 1000.

El resto fluoroariloxi puede ser un resto fluorofenoxi tal como un resto perfluorofenoxi que tiene de 1 a 5 sustituyentes de flúor. El resto fluorofenoxi puede ser pentafluorofenoxi. El resto fluoroalcoxi puede ser un resto alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> que tiene uno o más sustituyentes de flúor. El resto fluoroalcoxi puede ser trifluorometoxi o pentafluoroetoxi.

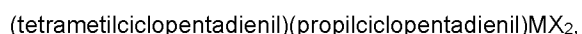
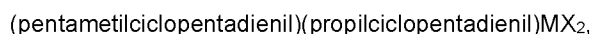
También se proporciona una composición catalítica que comprende una cualquiera o más de las composiciones activadoras descritas anteriormente y uno o más compuestos catalizadores. Los compuestos catalizadores pueden comprender un átomo de titanio, circonio o hafnio.

También se proporciona una composición de catalizador soportado que comprende un soporte, una cualquiera o más de las composiciones activadoras descritas anteriormente y uno o más compuestos catalizadores. Los compuestos catalizadores pueden comprender un átomo de titanio, circonio o hafnio.

También se proporciona un compuesto catalizador soportado que comprende una cualquiera o más de las composiciones activadoras soportadas descritas anteriormente y uno o más compuestos catalizadores. Los compuestos catalizadores pueden comprender un átomo de titanio, circonio o hafnio.

Las composiciones catalíticas soportadas pueden estar en forma de un polvo sustancialmente seco o pueden estar en forma de una suspensión en un vehículo líquido adecuado. El vehículo líquido puede ser un hidrocarburo alifático o aromático o mezclas del mismo. El vehículo líquido también puede ser un aceite mineral.

El compuesto catalizador puede comprender:



(tetrametilciclopentadienil)(butilciclopentadienil)MX<sub>2</sub>,

Me<sub>2</sub>Si(indenil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

5 Me<sub>2</sub>Si(tetrahydroindenil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

(n-propil ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

(n-butil ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

10

(1-metil, 3-butil ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(2,4,6-Me<sub>3</sub>fenil))<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

15 HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(2,3,4,5,6-Me<sub>5</sub>fenil))<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

(propil ciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil)MX<sub>2</sub>,

(butil ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

20

(propil ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub> y mezclas de los mismos,

donde M es Zr o Hf, y X se selecciona de F, Cl, Br, I, Me, bencilo, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, y alquilos o alquenos C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>.

25 Las composiciones catalíticas o composiciones catalíticas soportadas descritas anteriormente en la presente memoria pueden comprender dos o más compuestos catalíticos que comprenden un átomo de titanio, circonio o hafnio.

También se describen en la presente memoria métodos para preparar las composiciones activadoras y las composiciones activadoras soportadas descritas anteriormente, los métodos para fabricar las composiciones catalíticas y las composiciones catalíticas soportadas descritas anteriormente y los procesos de polimerización que utilizan las composiciones.

30

El método puede realizarse en presencia de uno o más vehículos líquidos adecuados.

35 El método comprende las etapas de:

(a) combinar al menos un compuesto que comprende al menos un resto hidrógeno activo y al menos un sustituyente de flúor con agua; y

40 (b) agregar al menos un compuesto que comprende al menos un resto alquilo de aluminio, en donde el al menos un compuesto que comprende al menos un resto alquilo de aluminio es un trialkilaluminio.

También se proporciona un método para producir una composición activadora soportada para la polimerización de olefinas, que comprende la etapa de:

45

combinar, en cualquier orden, al menos un soporte como se ha descrito anteriormente, por ejemplo, al menos un material inorgánico u orgánico en partículas, al menos un compuesto que comprende al menos un resto alquilo de aluminio, al menos un compuesto que comprende al menos un resto hidrógeno activo y al menos un sustituyente de flúor; y agua.

50

El método puede realizarse en presencia de uno o más vehículos líquidos adecuados.

El método puede comprender las etapas de:

55 (a) combinar al menos un compuesto que comprende al menos un resto hidrógeno activo y al menos un sustituyente de flúor con agua;

(b) combinar (a) con al menos un compuesto que comprende al menos un resto alquilo de aluminio; y

60 (c) combinar (b) con al menos un soporte.

El soporte puede ser un material inorgánico u orgánico en partículas. El material inorgánico en partículas puede ser un óxido inorgánico en partículas. El óxido inorgánico en partículas puede ser una sílice en partículas o una alúmina en partículas. El soporte se puede tratar con uno o más compuestos reactivos tales como compuestos de alquilo de aluminio, alumoxano o silano antes de combinarlo con (b).

65

También se describe un método para producir una composición activadora que comprende al menos un compuesto que tiene al menos un resto [Al-O-R], en donde R es un resto orgánico que tiene hasta 100 átomos distintos de hidrógeno y en donde R comprende al menos un sustituyente de flúor que comprende la etapa de:

- 5 combinar, en cualquier orden, al menos un compuesto que comprende al menos un resto alquilo de aluminio, al menos un compuesto que comprende al menos un resto hidrógeno activo y al menos un sustituyente de flúor; y agua.

10 También se describe un método para producir una composición activadora soportada que comprende la etapa de combinar al menos un compuesto que tiene al menos un resto [Al-O-R], en donde R es un resto orgánico que tiene hasta 100 átomos distintos de hidrógeno y en donde R comprende al menos un sustituyente de flúor y un soporte.

15 En el compuesto que comprende al menos un resto [Al-O-R], -O-R puede ser independientemente cada aparición un resto fluoroariloxi, un resto fluoroariloxi sustituido, un resto fluoroheteroariloxi, un resto fluoroheteroariloxi sustituido, un resto fluorohidrocarbiloxi o un resto fluorohidrocarbiloxi sustituido.

También se describe un método para producir una composición activadora soportada que comprende la etapa de combinar un fluoroalcoxialumoxano, un fluoroariloxialumoxano o un fluoroheteroariloxialumoxano de fórmula:

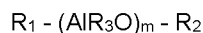


en donde  $R_1$  y  $R_2$  independientemente cada aparición es un grupo alifático o aromático  $C_{1-40}$  o un derivado fluorado del mismo o  $R_1$  y  $R_2$  juntos forman un enlace covalente;

25 en donde  $R_3$ , independientemente cada aparición es un grupo alcoxi, ariloxi o heteroariloxi monovalente fluorado que contiene de 1 a 100 átomos de carbono o  $R_1$ , con la condición de que, en al menos una aparición por molécula,  $R_3$  sea un grupo alcoxi, ariloxi o heteroariloxi fluorado monovalente que contenga de 1 a 100 átomos de carbono; y

m es un número de entre 1 y 1000, con un soporte.

30 También se proporciona un método para producir un fluoroalcoxialumoxano, fluoroariloxialumoxano o fluoroheteroariloxialumoxano de fórmula:



en donde  $R_1$  y  $R_2$  independientemente cada aparición es un grupo alifático o aromático  $C_{1-40}$  o un derivado fluorado del mismo o  $R_1$  y  $R_2$  juntos forman un enlace covalente;

40 en donde  $R_3$ , independientemente cada aparición es un grupo alcoxi, ariloxi o heteroariloxi monovalente fluorado que contiene de 1 a 100 átomos de carbono o  $R_1$ , con la condición de que, en al menos una aparición por molécula,  $R_3$  sea un grupo alcoxi, ariloxi o heteroariloxi fluorado monovalente que contenga de 1 a 100 átomos de carbono; y

m es un número de entre 1 y 1000; que comprende la etapa de combinar en cualquier orden, al menos un compuesto que comprende al menos un resto alquilo de aluminio, al menos un compuesto que comprende al menos un resto hidrógeno activo y al menos un sustituyente de flúor; y agua.

45 También se proporciona un método para producir una composición catalítica que comprende combinar una cualquiera o más de las composiciones activadoras descritas anteriormente con uno o más compuestos catalizadores. Los compuestos catalizadores pueden comprender un átomo de titanio, circonio o hafnio.

50 También se proporciona un método para producir una composición catalítica soportada que comprende combinar una cualquiera o más de las composiciones activadoras soportadas descritas anteriormente con uno o más compuestos catalizadores. Los compuestos catalizadores pueden comprender un átomo de titanio, circonio o hafnio.

55 También se describe en la presente memoria un proceso para polimerizar olefinas, el proceso comprende: poner en contacto olefinas con una o más composiciones de catalizador o composiciones de catalizador soportado descritas anteriormente en un reactor en condiciones de polimerización para producir un polímero o copolímero de olefina.

### Breve descripción de las figuras

60 La Figura 1 ilustra el cambio de temperatura con el tiempo para las polimerizaciones de 1-octeno con las composiciones activadoras y composiciones catalizadoras proporcionadas en la sección de Ejemplos.

### Descripción detallada

65 Antes de que se divulguen y describan los presentes compuestos, componentes, composiciones y/o métodos, debe entenderse que, a menos que se indique lo contrario, esta invención no se limita a los compuestos, componentes,

composiciones, reactivos, condiciones de reacción, ligandos, estructuras de metalloceno específicos, como tales pueden variar, salvo que se indique lo contrario. También debe entenderse que la terminología utilizada en la presente memoria tiene el fin de describir realizaciones particulares solamente y no pretende ser limitativa.

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

- 10 Como se utiliza en la presente memoria, 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.

- 20 En la presente memoria se describen composiciones activadoras y composiciones activadoras soportadas para su uso en la polimerización de olefinas que son ventajosas de preparar y usar. En combinación con uno o más compuestos catalizadores, las composiciones activadoras y las composiciones activadoras soportadas proporcionan composiciones catalíticas y composiciones catalíticas soportadas de alta actividad en los procesos de polimerización de olefinas. También se describen en la presente memoria métodos para preparar las composiciones activadoras, la composición activadora soportada, las composiciones catalíticas y las composiciones catalíticas soportadas y los procesos de polimerización que utilizan las composiciones catalíticas y las composiciones catalíticas soportadas para la producción de polímeros olefínicos.

#### Composiciones activadoras

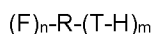
- 30 Las composiciones activadoras descritas en la presente memoria pueden comprender el producto o productos de reacción de:

- (a) al menos un compuesto que comprende al menos un resto alquilo de aluminio;
- 35 (b) al menos un compuesto que comprende al menos un resto hidrógeno activo y al menos un sustituyente de flúor; y
- (c) agua.

- 40 El al menos un compuesto que comprende al menos un resto alquilo de aluminio es un trialquilaluminio.

El trialquilaluminio puede ser trimetilaluminio, trietilaluminio, triisopropilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio o mezclas de los mismos.

- 45 El al menos un compuesto que comprende al menos un resto hidrógeno activo y al menos un sustituyente de flúor puede representarse mediante la fórmula:



- 50 en donde R es un resto orgánico que comprende hasta 100 átomos distintos de hidrógeno;

T es -O, -S, -NR' o -PR', en donde R' es un radical hidrocarbilo, un radical trihidrocarbilsililo, un radical germilo trihidrocarbilo o hidrógeno;

- 55 n es un número igual a 1 o mayor; y

m es un número de entre 1 y 10.

- 60 El al menos un resto hidrógeno activo puede ser -OH, -SH, -NHR'' o -PHR'', en donde “R''” es un radical hidrocarbilo, un radical trihidrocarbilsililo, un radical germilo trihidrocarbilo o hidrógeno.

El al menos un compuesto que comprende al menos un resto hidrógeno activo y al menos un sustituyente de flúor puede representarse mediante la fórmula:

- 65 
$$(F)_n-R-(OH)_m$$

## ES 2 981 308 T3

en donde R es un resto orgánico que comprende hasta 100 átomos distintos de hidrógeno;

n es un número igual a 1 o mayor; y

5 m es un número de entre 1 y 5.

El al menos un compuesto que comprende al menos un resto hidrógeno activo y al menos un sustituyente de flúor puede representarse mediante la fórmula:



en donde Ar es un resto aromático o heteroaromático que comprende hasta 100 átomos distintos de hidrógeno;

n es un número igual a 1 o mayor; y

15 m es un número de entre 1 y 5.

El al menos un compuesto que comprende al menos un resto hidrógeno activo y al menos un sustituyente de flúor puede representarse mediante la fórmula:



en donde n es un número de entre 1 y 5; y

25 m es un número de entre 1 y 5.

El al menos un compuesto que comprende al menos un resto hidrógeno activo y al menos un sustituyente de flúor puede representarse mediante la fórmula:



en donde Ra es un resto alifático que comprende hasta 100 átomos distintos de hidrógeno;

n es un número igual a uno o mayor; y

35 m es un número de entre 1 y 5.

La relación molar del al menos un compuesto que comprende al menos un resto hidrógeno activo y al menos un sustituyente de flúor con respecto al al menos un compuesto que comprende al menos un resto alquilo de aluminio puede ser de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1, o de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1, o de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.

40

La relación molar del al menos un compuesto que comprende al menos un resto alquilo de aluminio con respecto al agua puede ser de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1, o de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1, o de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.

45

El al menos un compuesto que comprende al menos un resto hidrógeno activo y al menos un sustituyente de flúor puede ser un alcohol o fenol sustituido con flúor. Los fenoles sustituidos por flúor ilustrativos incluyen mono-, di-, tri-, tetra- o pentafluorofenol.

50 La composición activadora puede comprender el producto o productos de reacción de un trialquilaluminio, un fluorofenol y agua. La composición activadora puede comprender el producto o productos de reacción de un trialquilaluminio, perfluorofenol y agua. La composición activadora puede comprender el producto o productos de reacción de triisobutilaluminio, perfluorofenol y agua.

55 La composición activadora se prepara combinando al menos un compuesto que comprende al menos un resto alquilo de aluminio, al menos un compuesto que comprende al menos un resto hidrógeno activo y al menos un sustituyente de flúor; y agua.

60 La preparación puede realizarse en presencia de uno o más líquidos adecuados.

La preparación comprende las etapas de:

65 (a) combinar al menos un compuesto que comprende al menos un resto hidrógeno activo y al menos un sustituyente de flúor con agua; y

## ES 2 981 308 T3

(b) agregar al menos un compuesto que comprende al menos un resto alquilo de aluminio,

en donde el al menos un compuesto que comprende al menos un resto alquilo de aluminio es un trialquilaluminio.

5 Las composiciones activadoras se pueden preparar combinando un fluorofenol y agua, seguido de la adición de un trialquilaluminio. Las composiciones activadoras se pueden preparar combinando perfluorofenol y agua, seguido de la adición de un trialquilaluminio. Las composiciones activadoras se pueden preparar combinando perfluorofenol y agua, seguido de la adición de triisobutilaluminio.

10 Los componentes se pueden combinar a temperatura elevada. La temperatura de contacto puede ser mayor de 20 °C, o 30 °C, o 40 °C, o 50 °C, o 60 °C, o 70 °C, u 80 °C, o 90 °C, o 100 °C, o 110 °C, o 120 °C, o 130 °C.

La puesta en contacto se puede realizar en una atmósfera de gas inerte, tal como nitrógeno.

15 El tiempo de contacto puede variar dependiendo de una o más de las condiciones, temperatura y presión, el tipo de aparato de mezcla, las cantidades de los componentes por combinar e incluso el mecanismo para introducir los materiales.

20 Los componentes se pueden combinar durante un período de tiempo de aproximadamente un segundo a aproximadamente 24 horas, o de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 12 horas, o de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 5 horas, o de aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 2 horas.

25 Las composiciones activadoras descritas en la presente memoria también pueden comprender al menos un compuesto que tiene al menos un resto [Al-O-R], en donde R es un resto orgánico que tiene hasta 100 átomos distintos de hidrógeno y en donde R comprende al menos un sustituyente de flúor.

30 En el compuesto que tiene al menos un resto [Al-O-R], -O-R puede ser un resto fluoroariloxi, un resto fluoroariloxi sustituido, un resto fluoroheteroariloxi, un resto fluoroheteroariloxi sustituido, un resto fluorohidrocarbiloxi o un resto fluorohidrocarbiloxi sustituido.

35 El resto fluoroariloxi puede ser un resto fluorofenoxi tal como un resto perfluorofenoxi que tiene de 1 a 5 sustituyentes de flúor. El resto fluorofenoxi puede ser pentafluorofenoxi. El resto fluorohidrocarbiloxi puede ser un resto fluoroalcoxi tal como un resto alcoxi C1-C30 que tiene uno o más sustituyentes de flúor. El resto fluoroalcoxi puede ser trifluorometoxi o pentafluoroetoxi.

40 En el compuesto que tiene al menos un resto [Al-O-R], -O-R puede ser un resto hidrocarbiloxi o ariloxi o heteroariloxi, que a su vez están sustituidos por uno o más sustituyentes que contienen flúor. Por ejemplo, -O-R puede ser un resto ariloxi que tiene uno o más sustituyentes trifluorometilo.

45 El compuesto que tiene al menos un resto [Al-O-R] según este aspecto puede comprender dos o más átomos de aluminio.

50 El compuesto que tiene al menos un resto [Al-O-R] se puede preparar combinando, en cualquier orden, al menos un compuesto que comprende al menos un resto alquilo de aluminio, al menos un compuesto que comprende al menos un resto hidrógeno activo y al menos un sustituyente de flúor; y agua.

55 La relación molar del al menos un compuesto que comprende al menos un resto hidrógeno activo y al menos un sustituyente de flúor con respecto al al menos un compuesto que comprende al menos un resto alquilo de aluminio puede ser de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1, o de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1, o de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.

60 La relación molar del al menos un compuesto que comprende al menos un resto alquilo de aluminio con respecto al agua puede ser de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1, o de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1, o de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.

65 La preparación puede realizarse en presencia de uno o más líquidos adecuados.

La preparación comprende las etapas de:

60 (a) combinar al menos un compuesto que comprende al menos un resto hidrógeno activo y al menos un sustituyente de flúor con agua; y

(b) agregar al menos un compuesto que comprende al menos un resto alquilo de aluminio, en donde el al menos un compuesto que comprende al menos un resto alquilo de aluminio es un trialquilaluminio.

65

## ES 2 981 308 T3

El compuesto que tiene al menos un resto [Al-O-R] se puede preparar combinando un fluorofenol y agua, seguido de la adición de un trialquilaluminio. El compuesto que tiene al menos un resto [Al-O-R] se puede preparar combinando perfluorofenol y agua, seguido de la adición de un trialquilaluminio. El compuesto que tiene al menos un resto [Al-O-R] se puede preparar combinando perfluorofenol y agua, seguido de la adición de triisobutilaluminio.

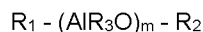
Los componentes se pueden combinar a temperatura elevada. La temperatura de contacto puede ser mayor de 20 °C, o 30 °C, o 40 °C, o 50 °C, o 60 °C, o 70 °C, u 80 °C, o 90 °C, o 100 °C, o 110 °C, o 120 °C, o 130 °C.

La puesta en contacto se puede realizar en una atmósfera de gas inerte, tal como nitrógeno.

El tiempo de contacto puede variar dependiendo de una o más de las condiciones, temperatura y presión, el tipo de aparato de mezcla, las cantidades de los componentes por combinar e incluso el mecanismo para introducir los materiales.

Los componentes se pueden combinar durante un período de tiempo de aproximadamente un segundo a aproximadamente 24 horas, o de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 12 horas, o de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 5 horas, o de aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 2 horas.

Las composiciones activadoras descritas en la presente memoria también pueden comprender un fluoroalcoxialumoxano, fluoroariloxialumoxano o fluoroheteroariloxialumoxano de fórmula:



en donde  $R_1$  y  $R_2$  independientemente cada aparición es un grupo alifático o aromático  $C_{1-40}$  o un derivado fluorado del mismo o  $R_1$  y  $R_2$  juntos forman un enlace covalente;

en donde  $R_3$ , independientemente cada aparición es un grupo alcoxi, ariloxi o heteroariloxi monovalente fluorado que contiene de 1 a 100 átomos de carbono o  $R_1$ , con la condición de que, en al menos una aparición por molécula,  $R_3$  sea un grupo alcoxi, ariloxi o heteroariloxi fluorado monovalente que contenga de 1 a 100 átomos de carbono; y

$m$  es un número de entre 1 y 1000.

El resto fluoroariloxi puede ser un resto fluorofenoxi tal como un resto perfluorofenoxi que tiene de 1 a 5 sustituyentes de flúor. El resto fluorofenoxi puede ser pentafluorofenoxi. El resto fluoroalcoxi puede ser un resto alcoxi  $C_{1-C_{30}}$  que tiene uno o más sustituyentes de flúor. El resto fluoroalcoxi puede ser trifluorometoxi o pentafluoroetoxi.

Las composiciones activadoras que comprenden un fluoroalcoxialumoxano, fluoroariloxialumoxano o fluoroheteroariloxialumoxano se pueden preparar combinando al menos un compuesto que comprende al menos un resto alquilo de aluminio, al menos un compuesto que comprende al menos un resto hidrógeno activo y al menos un sustituyente de flúor; y agua.

La relación molar del al menos un compuesto que comprende al menos un resto hidrógeno activo y al menos un sustituyente de flúor con respecto al al menos un compuesto que comprende al menos un resto alquilo de aluminio puede ser de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1, o de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1, o de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.

La relación molar del al menos un compuesto que comprende al menos un resto alquilo de aluminio con respecto al agua puede ser de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1, o de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1, o de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.

La preparación puede realizarse en presencia de uno o más líquidos adecuados.

La preparación comprende las etapas de:

(a) combinar al menos un compuesto que comprende al menos un resto hidrógeno activo y al menos un sustituyente de flúor con agua; y

(b) agregar al menos un compuesto que comprende al menos un resto alquilo de aluminio, en donde el al menos un compuesto que comprende al menos un resto alquilo de aluminio es un trialquilaluminio.

Las composiciones activadoras que comprenden un fluoroariloxialumoxano se pueden preparar combinando un fluorofenol y agua, seguido de la adición de un trialquilaluminio. Las composiciones activadoras que comprenden un fluoroariloxialumoxano se pueden preparar combinando perfluorofenol y agua, seguido de la adición de un trialquilaluminio. Las composiciones activadoras que comprenden un fluoroariloxialumoxano se pueden preparar combinando perfluorofenol y agua, seguido de la adición de triisobutilaluminio.

## ES 2 981 308 T3

Los componentes se pueden combinar a temperatura elevada. La temperatura de contacto puede ser mayor de 20 °C, o 30 °C, o 40 °C, o 50 °C, o 60 °C, o 70 °C, u 80 °C, o 90 °C, o 100 °C, o 110 °C, o 120 °C, o 130 °C.

La puesta en contacto se puede realizar en una atmósfera de gas inerte, tal como nitrógeno.

5 El tiempo de contacto puede variar dependiendo de una o más de las condiciones, temperatura y presión, el tipo de aparato de mezcla, las cantidades de los componentes por combinar e incluso el mecanismo para introducir los materiales.

10 Los componentes se pueden combinar durante un período de tiempo de aproximadamente un segundo a aproximadamente 24 horas, o de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 12 horas, o de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 5 horas, o de aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 2 horas.

### Soportes

15 Las composiciones activadoras descritas 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, las composiciones activadoras pueden usarse en una forma soportada, tal como, depositada sobre, en contacto con, o incorporadas dentro, adsorbidas o absorbidas en, o sobre el soporte. Las composiciones activadoras pueden unirse químicamente al soporte o mezclarse físicamente con el soporte.

20 Como se usa en la presente memoria, 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, titania, circonia, montmorillonita, filossilicato, alúmina, sílice-alúmina, sílice-cromo, sílice-titania, cloruro de magnesio, grafito, magnesia, titania, circonia, montmorillonita y filossilicato.

25 El soporte puede poseer un tamaño de partículas promedio en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 500  $\mu\text{m}$ , o de aproximadamente 1 a aproximadamente 200  $\mu\text{m}$ , o de aproximadamente 1 a aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ , o de aproximadamente 5 a aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ .

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

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

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

40 El soporte, tal como un óxido inorgánico, puede tener una superficie específica en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 700  $\text{m}^2/\text{g}$ , un volumen de poro en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0  $\text{cc/g}$  y un tamaño de partículas promedio en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 500  $\mu\text{m}$ . Alternativamente, el soporte puede tener una superficie específica en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 500  $\text{m}^2/\text{g}$ , un volumen de poro de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,5  $\text{cc/g}$ , y un tamaño de partículas promedio de aproximadamente 10 a aproximadamente 200  $\mu\text{m}$ . El área superficial del soporte puede estar en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 400  $\text{m}^2/\text{g}$ , un volumen de poro de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3,0  $\text{cc/g}$  y un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 5 a aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ .

50 El soporte puede tratarse a temperatura elevada para reducir el contenido de agua y/o reducir la concentración de funcionalidades superficiales tales como hidroxilos superficiales. El soporte puede tratarse a 100 °C o más, a 200 °C o más, a 300 °C o más, a 400 °C o más, a 500 °C o más, a 600 °C o más, a 700 °C o más o a 800 °C o más. El período de tiempo para el tratamiento a temperatura elevada es bien conocido por los expertos en la técnica.

### 55 Composiciones activadoras soportadas

Las composiciones activadoras descritas en la presente memoria pueden comprender además un soporte como se ha descrito anteriormente para producir una composición activadora soportada. El soporte puede ser un material inorgánico en partículas o un material orgánico en partículas.

60 El material inorgánico en partículas o el material orgánico en partículas se puede tratar con uno o más compuestos por reacción con un silano, un trialkilaluminio o un compuesto reactivo similar para hacer reaccionar total o parcialmente cualquier especie superficial residual, tal como los hidroxilos superficiales. El alquilo de aluminio puede ser trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio. La sílice se puede hacer reaccionar con un tri(alquil C<sub>1-10</sub>)aluminio, por ejemplo trietilaluminio, triisopropilaluminio o triisobutilaluminio, en una cantidad de 0,1 a 100, o de 0,2

a 10 mmoles de aluminio/g de sílice, y después ponerse en contacto con la composición activadora, o una solución de la misma, en una cantidad suficiente para proporcionar una composición activadora soportada.

5 El soporte puede tratarse a temperatura elevada para reducir el contenido de agua y/o reducir la concentración de funcionalidades superficiales tales como hidroxilos superficiales. El soporte puede tratarse a 100 °C o más, a 200 °C o más, a 300 °C o más, a 400 °C o más, a 500 °C o más, a 600 °C o más, a 700 °C o más o a 800 °C o más.

10 El soporte puede tratarse con uno o más compuestos para hacer reaccionar total o parcialmente cualquier especie superficial residual después del tratamiento a temperatura elevada.

15 La relación entre la composición activadora y el soporte en partículas puede ser tal que proporcione una carga de aluminio sobre el soporte de aproximadamente 0,1 mmol de Al/g a aproximadamente 10 mmol de Al/g, o de aproximadamente 0,2 mmol de Al/g a aproximadamente 5 mmol de Al/g, o de aproximadamente 0,5 mmol de Al/g a aproximadamente 5 mmol de Al/g.

20 La composición activadora soportada puede prepararse mediante un método que comprende la etapa de combinar, en cualquier orden, al menos un soporte, al menos un compuesto que comprende al menos un resto alquilo de aluminio, al menos un compuesto que comprende al menos un resto hidrógeno activo y al menos un sustituyente de flúor, y agua.

El método puede realizarse en presencia de uno o más líquidos adecuados.

El método puede comprender las etapas de:

25 (a) combinar al menos un compuesto que comprende al menos un resto hidrógeno activo y al menos un sustituyente de flúor con agua;

(b) combinar (a) con al menos un compuesto que comprende al menos un resto alquilo de aluminio; y

30 (c) combinar (b) con al menos un soporte.

35 El método puede realizarse combinando en cualquier orden un trialquilaluminio, un fluorofenol y agua, seguido de la adición de un soporte. El método puede realizarse combinando en cualquier orden un trialquilaluminio, perfluorofenol y agua, seguido de la adición de un soporte. El método puede realizarse combinando en cualquier orden triisobutilaluminio, perfluorofenol y agua, seguido de la adición de un soporte. El soporte puede ser un soporte calcinado, es decir, tratado a temperatura elevada como se ha descrito anteriormente.

40 El método puede realizarse combinando un fluorofenol y agua, seguido de la adición de un trialquilaluminio y, posteriormente, seguido de la adición de un soporte. El método puede realizarse combinando perfluorofenol y agua, seguido de la adición de un trialquilaluminio y, posteriormente, seguido de la adición de un soporte. El método puede realizarse combinando perfluorofenol y agua, seguido de la adición de triisobutilaluminio y, posteriormente, seguido de la adición de un soporte. El soporte puede ser un soporte calcinado, es decir, tratado a temperatura elevada como se ha descrito anteriormente.

45 También se puede preparar una composición activadora soportada combinando al menos un compuesto que tiene al menos un resto [Al-O-R], en donde R es un resto orgánico que tiene hasta 100 átomos distintos de hidrógeno y en donde R comprende al menos un sustituyente de flúor y un soporte.

50 En el compuesto que tiene al menos un resto [Al-O-R], -O-R puede ser un resto fluoroariloxi, un resto fluoroariloxi sustituido, un resto fluoroheteroariloxi, un resto fluoroheteroariloxi sustituido, un resto fluorohidrocarbiloxi o un resto fluorohidrocarbiloxi sustituido.

55 El resto fluoroariloxi puede ser un resto fluorofenoxi tal como un resto perfluorofenoxi que tiene de 1 a 5 sustituyentes de flúor. El resto fluorofenoxi puede ser pentafluorofenoxi. El resto fluorohidrocarbiloxi puede ser un resto fluoroalcoxi tal como un resto alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> que tiene uno o más sustituyentes de flúor. El resto fluoroalcoxi puede ser trifluorometoxi o pentafluoroetoxi.

60 En el compuesto que tiene al menos un resto [Al-O-R], -O-R puede ser un resto hidrocarbiloxi o ariloxi o heteroariloxi, que a su vez están sustituidos por uno o más sustituyentes que contienen flúor. Por ejemplo, -O-R puede ser un resto ariloxi que tiene uno o más sustituyentes trifluorometilo.

El compuesto que tiene al menos un resto [Al-O-R] puede comprender dos o más átomos de aluminio.

65 El soporte puede ser un material inorgánico en partículas o un material orgánico en partículas. El material inorgánico en partículas puede ser un óxido inorgánico en partículas. El óxido inorgánico en partículas puede ser una sílice en

## ES 2 981 308 T3

partículas o una alúmina en partículas. El soporte puede ser un soporte calcinado, es decir, tratado a temperatura elevada como se ha descrito anteriormente.

5 Los métodos pueden comprender además la etapa de secar la composición activadora soportada, formada para proporcionar un polvo sustancialmente seco y/o que fluye libremente.

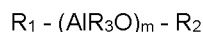
Los componentes se pueden combinar a temperatura elevada. La temperatura de contacto puede ser mayor de 20 °C, o 30 °C, o 40 °C, o 50 °C, o 60 °C, o 70 °C, u 80 °C, o 90 °C, o 100 °C, o 110 °C, o 120 °C, o 130 °C.

10 La puesta en contacto se puede realizar en una atmósfera de gas inerte, tal como nitrógeno.

El tiempo de contacto puede variar dependiendo de una o más de las condiciones, temperatura y presión, el tipo de aparato de mezcla, las cantidades de los componentes por combinar e incluso el mecanismo para introducir los materiales.

15 Los componentes se pueden combinar durante un período de tiempo de aproximadamente un segundo a aproximadamente 24 horas, o de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 12 horas, o de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 5 horas, o de aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 2 horas.

20 También se puede preparar una composición activadora soportada combinando un fluoroalcoxialumoxano, fluoroariloxialumoxano o fluoroheteroariloxialumoxano de fórmula:



25 en donde  $R_1$  y  $R_2$  independientemente cada aparición es un grupo alifático o aromático  $C_{1-40}$  o un derivado fluorado del mismo o  $R_1$  y  $R_2$  juntos forman un enlace covalente;

30 en donde  $R_3$ , independientemente cada aparición es un grupo alcoxi, ariloxi o heteroariloxi monovalente fluorado que contiene de 1 a 100 átomos de carbono o  $R_1$ , con la condición de que, en al menos una aparición por molécula,  $R_3$  sea un grupo alcoxi, ariloxi o heteroariloxi fluorado monovalente que contenga de 1 a 100 átomos de carbono; y

$m$  es un número de entre 1 y 1000, con un soporte.

35 El soporte puede ser un material inorgánico en partículas o un material orgánico en partículas. El material inorgánico en partículas puede ser un óxido inorgánico en partículas. El óxido inorgánico en partículas puede ser una sílice en partículas o una alúmina en partículas. El soporte puede ser un soporte calcinado, es decir, tratado a temperatura elevada como se ha descrito anteriormente.

40 Los métodos pueden comprender además la etapa de secar la composición activadora soportada, formada para proporcionar un polvo sustancialmente seco y/o que fluye libremente.

Los componentes se pueden combinar a temperatura elevada. La temperatura de contacto puede ser mayor de 20 °C, o 30 °C, o 40 °C, o 50 °C, o 60 °C, o 70 °C, u 80 °C, o 90 °C, o 100 °C, o 110 °C, o 120 °C, o 130 °C.

45 La puesta en contacto se puede realizar en una atmósfera de gas inerte, tal como nitrógeno.

El tiempo de contacto puede variar dependiendo de una o más de las condiciones, temperatura y presión, el tipo de aparato de mezcla, las cantidades de los componentes por combinar e incluso el mecanismo para introducir los materiales.

50 Los componentes se pueden combinar durante un período de tiempo de aproximadamente un segundo a aproximadamente 24 horas, o de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 12 horas, o de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 5 horas, o de aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 2 horas.

55 Catalizadores

Cualquier compuesto catalizador o combinación de compuestos catalizadores utilizados para polimerizar olefinas es adecuado para su uso con las composiciones activadoras o las composiciones activadoras soportadas de la presente descripción. A continuación se exponen diversos catalizadores con fines de explicación.

60 Definiciones generales

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

Como se usa en la presente memoria, una "composición de catalizador" incluye uno o más compuestos catalizadores utilizados para polimerizar olefinas y también incluye al menos una composición activadora o, alternativamente, al menos una composición cocatalizadora como se describe en la presente memoria. Una "composición de catalizador soportado" también incluye soportes. La composición de catalizador puede incluir cualquier número adecuado de compuestos de catalizador en cualquier combinación, tal como se describe en la presente memoria, así como cualquier composición activadora o composición de cocatalizador en cualquier combinación tal como se describe en la presente memoria. Una "composición de catalizador" también puede contener uno o más componentes o aditivos adicionales conocidos en la técnica, por ejemplo, aditivos para reducir o eliminar la incrustación del reactor, tales como aditivos de continuidad. La composición de catalizador soportado puede incluir cualquier número adecuado de compuestos catalizadores en cualquier combinación, tal como se describe en la presente memoria, así como cualquier composición activadora soportada o composición cocatalizadora soportada en cualquier combinación, tal como se describe en la presente memoria. Una "composición de catalizador soportado" también puede contener uno o más componentes o aditivos adicionales conocidos en la técnica, por ejemplo, aditivos para reducir o eliminar la incrustación del reactor, tales como aditivos de continuidad.

#### Catalizadores convencionales

Los catalizadores convencionales son los catalizadores tradicionales Ziegler-Natta y el catalizador de cromo tipo Phillips, bien conocidos en la técnica. Ejemplos de catalizadores de metales de transición de tipo convencional se describen en la patente US- 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 metales de transición de tipo convencional que pueden usarse en la presente invención incluyen compuestos de metales de transición de los grupos III a VIII de la tabla periódica de los elementos.

Estos catalizadores de metal de transición de tipo convencional pueden representarse mediante la fórmula:  $MR_x$ , donde M es un metal de los grupos IIIB a VIII, preferiblemente el grupo IVB, más preferiblemente titanio; R es un halógeno o un grupo hidrocarbilo; y x es la valencia del metal M. Los ejemplos no limitativos de R pueden incluir alcoxi, fenoxi, bromuro, cloruro y fluoruro. Los catalizadores de metales de transición de tipo convencional donde M es titanio pueden incluir  $TiCl_4$ ,  $TiBr_4$ ,  $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ ,  $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ ,  $Ti(OC_4H_9)_3Cl$ ,  $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$ ,  $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ ,  $TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3$  y  $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$ .

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  $MgTiCl_6(\text{acetato de etilo})_4$  es un ejemplo de ello. La solicitud de patente británica 2.105.355 describe diversos compuestos de catalizador de vanadio de tipo convencional. Los ejemplos de compuestos catalizadores de vanadio de tipo convencional incluyen trihaluro de vanadio, haluros de vanadio, tales como  $VOCl_3$ ,  $VOCl_2(OBu)$ , donde Bu=butilo y  $VO(OC_2H_5)_3$ ; tetrahaluro de vanadio y haluros de vanadio, tales como  $VCl_4$  y  $VCl_3(OBu)$ ; vanadio y vanadil acetil acetatos y cloroacetil acetatos tales como  $V(AcAc)_3$  y  $VOCl_2(AcAc)$  donde (AcAc) es un acetil acetato. Los ejemplos de compuestos catalizadores de vanadio de tipo convencional son  $VOCl_3$ ,  $VCl_4$  y  $VOCl_2-OR$ , donde R es un radical de hidrocarburo, preferiblemente, un radical de hidrocarburo alifático o aromático de  $C_1$  a  $C_{10}$ , tal como acetilacetatos de etilo, fenilo, isopropilo, butilo, propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, hexilo, ciclohexilo, naftilo y vanadio.

Los compuestos catalizadores de cromo de 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 ( $CrO_2Cl_2$ ), 2-etil-hexanoato de cromo, acetilacetato de cromo ( $Cr(AcAc)_3$ ). Se describen ejemplos en, por ejemplo, las patentes US-3.242.099 y US-3.231.550.

Otros compuestos 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 metales de transición de tipo convencional de la invención también pueden presentar la fórmula general  $M^i M^{t+} X_{2t} Y_u E$ , donde  $M^i$  es Mg, Mn y/o Ca; t es un número de desde 0,5 hasta 2;  $M^{t+}$  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,  $-NR_2$ ,  $-OR$ ,  $-SR$ ,  $-COOR$  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  $M^i$ ; u es un número de desde 0,5 hasta 20; E es un compuesto donador de electrones seleccionado de las siguientes clases de compuestos: (a) ésteres de ácidos carboxílicos orgánicos; (b) alcoholes; (c) éteres; (d) aminas; (e) ésteres de ácido carbónico; (f) nitrilos; (g) fosforamidas, (h) ésteres de ácido fosfórico y de fósforo, y (j) oxiclورو de fósforo. Los ejemplos de complejos que satisfacen la fórmula anterior incluyen:  $MgTiCl_5 \cdot 2CH_3COOC_2H_5$ ,  $Mg_3Ti_2Cl_{12} \cdot 7CH_3COOC_2H_5$ ,  $MgTiCl_5 \cdot 6C_2H_5OH$ ,  $MgTiCl_5 \cdot 100CH_3OH$ ,  $MgTiCl_5$  tetrahidrofurano,  $MgTi_2Cl_{12} \cdot 7C_6H_5CN$ ,  $MgTi_2Cl_{12} \cdot 6C_6H_5COOC_2H_5$ ,  $MgTiCl_6 \cdot 2CH_3COOC_2H_5$ ,  $MgTiCl_6 \cdot 6C_5H_5N$ ,  $MgTiCl_5(OCH_3) \cdot 2CH_3COOC_2H_5$ ,  $MgTiCl_5N(C_6H_5)_2 \cdot 3CH_3COOC_2H_5$ ,  $MgTiBr_2Cl_4 \cdot 2(C_2H_5)_2O$ ,  $MnTiCl_5 \cdot 4C_2H_5OH$ ,  $Mg_3V_2Cl_{12} \cdot 7CH_3COOC_2H_5$ ,  $MgZrCl_6$  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 catalizadores de metales de transición de tipo convencional descritos en la presente memoria pueden activarse con una o más de las composiciones activadoras o composiciones activadoras soportadas descritas en la presente memoria. Los compuestos catalizadores de metales de transición de tipo convencional descritos en la presente memoria también pueden activarse con una o más de las composiciones activadoras o composiciones activadoras soportadas descritas en la presente memoria en combinación con uno o más de los cocatalizadores convencionales descritos a continuación.

#### Cocatalizadores convencionales y otros componentes

Los compuestos de cocatalizador de tipo convencional para los compuestos catalizadores de metales de transición de tipo convencional anteriores pueden representarse mediante la fórmula  $M^3M^4_vX^2_cR_{b-c}$ , en donde  $M^3$  es un metal del grupo IA, IIA, IIB y IIIA de la tabla periódica de los elementos;  $M^4$  es un metal del grupo IA de la tabla periódica de elementos;  $v$  es un número de entre 0 y 1; cada  $X^2$  es cualquier halógeno;  $c$  es un número de desde 0 hasta 3; cada  $R^3$  es un radical hidrocarbonado monovalente o hidrógeno;  $b$  es un número de desde 1 hasta 4; y en donde  $b$  menos  $c$  es al menos 1. Otros compuestos cocatalizadores organometálicos de tipo convencional para los catalizadores de metal de transición de tipo convencional anteriores presentan la fórmula  $M^3R^3k$ , donde  $M^3$  es un metal del grupo IA, IIA, IIB o IIIA, tal como litio, sodio, berilio, bario, boro, aluminio, cinc, cadmio y galio;  $k$  es igual a 1, 2 o 3 dependiendo de la valencia de  $M^3$  cuya valencia a su vez depende normalmente del grupo particular al que  $M^3$  pertenece; y cada  $R^3$  puede ser cualquier radical hidrocarbonado monovalente.

Los ejemplos de compuestos de cocatalizador organometálicos de tipo convencional del grupo IA, IIA y IIIA útiles con los compuestos de catalizador de tipo convencional descritos anteriormente incluyen metil-litio, butil-litio, dihexilmercurio, butilmagnesio, dietilcadmio, bencilpotasio, dietilzinc, tri-n-butilaluminio, diisobutil-etilboro, dietilcadmio, din-butilizinc y tri-n-amilboro, y, en particular, los alquilos de aluminio, tales como tri-hexilaluminio, trietilaluminio, trimetilaluminio y tri-isobutilaluminio. Otros compuestos de cocatalizador de tipo convencional pueden incluir monoorganohaluros 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 insolubles menos un átomo de metal. En lo sucesivo, estos compuestos se denominarán “metaloceno(s)” o “componente(s) de catalizador de metaloceno”.

Los uno o más componentes 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, tetrahidroindenilo, fluorenilo y derivados sustituidos de cada uno.

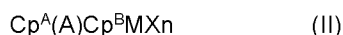
Independientemente, cada  $Cp^A$  y  $Cp^B$  de la fórmula (I) puede estar sin sustituir o sustituido con uno cualquiera o una combinación de grupos sustituyentes R. Ejemplos de grupos sustituyentes R como se usan en la estructura (I) incluyen

5 radicales hidrógeno, 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, alquilos tios inferiores, ariltios, tioxilos, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alquilarilos, alquilarilenos, haluros, haloalquilos, haloalquenilos, haloalquinilos, heteroalquilos, heterociclos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomos, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltios, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxycarbonilos, ariloxycarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquil-carbamoilos, aciloxilos, acilaminos, aroilaminos y combinaciones de los mismos.

10 Los ejemplos 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, incluyendo todos sus isómeros, por ejemplo, butilo terciario e isopropilo. Otros radicales posibles incluyen alquilos y arilos sustituidos, tales como, por ejemplo, fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, yodopropilo, bromohexilo, clorobencilo y radicales organometaloides sustituidos con hidrocarbilo que incluyen trimetilsililo, trimetilgermilo y metildietilsililo; y radicales organometaloides sustituidos con halocarbilo que incluyen tris(trifluorometil)sililo, metilbis(difluorometil)sililo, bromometildimetilgermilo; y radicales de boro disustituidos que incluyen dimetilboro por ejemplo; y radicales del grupo 15 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 sustituyentes olefínicamente insaturados que incluyen ligandos terminados en vinilo, por ejemplo 3-butenilo, 2-propenilo, 5-hexenilo. 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.

25 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, alquenilos, alquenilos inferiores, alquenilos sustituidos, heteroalquenilos, alquinilos, alquinilos inferiores, alquinilos sustituidos, heteroalquinilos, alcoxilos, alcoxilos inferiores, ariloxilos, hidroxilos, alquiltios, alquiltios inferiores tios, ariltios, tioxilos, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alcarilos, alcarilenos, haluros, haloalquilos, haloalquenilos, haloalquinilos, heteroalquilos, heterociclos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomos, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltios, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxycarbonilos, ariloxycarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquil-carbamoilos, aciloxilos, acilaminos, aroilaminos y combinaciones de los mismos. X también puede ser alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, alquenilos C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>, arilos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, alcoxilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, ariloxilos C<sub>6</sub> a C<sub>16</sub>, alquilariloxilos C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub>, fluoroalquilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, fluoroarilos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> e hidrocarburos que contienen heteroátomos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, y sus derivados sustituidos. X también puede seleccionarse de entre hidruro, iones halógeno, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, alquenilos C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub>, alcoxilos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, ariloxilos C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub>, alquilariloxilos C<sub>7</sub> a C<sub>16</sub>, alquilcarboxilatos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, carboxilatos de alquilo fluorados C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, arilcarboxilatos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, alquilarilcarboxilatos C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub>, fluoroalquilos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, fluoroalquenilos C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub> y fluoroalquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub>. X también puede seleccionarse de entre hidruro, cloruro, fluoruro, metilo, fenilo, fenoxi, benzoxi, tosilo, fluorometilos y fluorofenilo. X puede seleccionarse de entre alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, alquenilos C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>, arilos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> sustituidos, arilos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> sustituidos, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub> sustituidos y alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> que contienen heteroátomos, arilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> que contienen heteroátomos y alquilarilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> que contienen heteroátomos; cloruro, fluoruro, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, alquenilos C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub>, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> halogenados, alquenilos C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub> halogenados, y alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub> 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).

50 El compuesto de catalizador de metalloceno y/o el componenete puede incluir los de fórmula (I) donde Cp<sup>A</sup> y Cp<sup>B</sup> están unidos con puente entre sí por al menos un grupo puente (A), de manera que la estructura se representa mediante la fórmula (II):



55 Estos compuestos puenteados representados por la fórmula (II) se conocen como "metallocenos con puente". Cp<sup>A</sup>, Cp<sup>B</sup>, M, X y n son tal como se definieron anteriormente para la fórmula (I); y donde cada ligando Cp está unido químicamente a M, y (A) se une químicamente a cada Cp. Los ejemplos de grupo puente (A) incluyen alquilos divalentes, alquilos inferiores divalentes, alquilos sustituidos divalentes, heteroalquilos divalentes, alquenilos divalentes, alquenilos inferiores divalentes, alquenilos sustituidos divalentes, heteroalquenilos divalentes, alquinilos divalentes, alquinilos inferiores divalentes, alquinilos sustituidos divalentes, heteroalquinilos divalentes, alcoxilos divalentes, alcoxilos inferiores divalentes, ariloxilos divalentes, alquiltios divalentes, alquiltios inferiores divalentes, ariltios divalentes, arilos divalentes, arilos divalentes sustituidos, heteroarilos divalentes, aralquilos divalentes, aralquilenos divalentes, alcarilos divalentes, alcarilenos divalentes, haloalquilos divalentes, haloalquenilos divalentes, haloalquinilos divalentes, heteroalquilos divalentes, heterociclos divalentes, heteroarilos divalentes, grupos que contienen heteroátomos divalentes, hidrocarbilos divalentes, hidrocarbilos divalentes inferiores, hidrocarbilos divalentes sustituidos, heterohidrocarbilos divalentes, sililos divalentes, borilos divalentes, fosfinos divalentes, fosfinas

divalentes, aminos divalentes, amins divalentes, éteres divalentes, tioéteres divalentes. Los ejemplos adicionales de grupo puente A incluyen grupos hidrocarbonados divalentes que contienen al menos un átomo del Grupo 13 a 16, tal como al menos uno de un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, aluminio, boro, germanio y estaño y combinaciones de los mismos; en donde el heteroátomo también puede ser alquilo o arilo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> 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. Los ejemplos no limitativos más particulares del grupo en puente (A) están representados por alquilenos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, alquilenos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> sustituidos, oxígeno, azufre, R'<sub>2</sub>C=, R'<sub>2</sub>Si=, -Si(R')<sub>2</sub>Si(R'<sub>2</sub>)-, R'<sub>2</sub>Ge=, R'P= (en donde “=” representa dos enlaces químicos), donde R' se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidruro, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, organometaloide sustituido con hidrocarbilo, organometaloide sustituido con halocarbilo, boro disustituido, átomos del grupo 15 disustituidos, átomos del grupo 16 sustituidos y radical halógeno; y en donde dos o más R' pueden unirse para formar un anillo o sistema de anillos. El componente de catalizador de metaloceno con puente de fórmula (II) puede tener dos o más grupos puente (A).

Otros ejemplos del grupo puente (A) incluyen metileno, etileno, etilideno, propilideno, isopropilideno, difenilmetileno, 1,2-dimetiletileno, 1,2-difeniletileno, 1,1,2,2-tetrametiletileno, dimetilsililo, dietilsililo, metil-etilsililo, trifluorometilbutilsililo, bis(trifluorometil)sililo, di(n-butil)sililo, di(n-propil)sililo, di(i-propil)sililo, di(n-hexil)sililo, dicitclohexilsililo, difenilsililo, ciclohexilfenilsililo, t-butilciclohexilsililo, di(t-butilfenil)sililo, di(p-tolil)sililo, y los restos correspondientes, en donde el átomo de Si se sustituye 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. Los ejemplos de estructuras de anillo que pueden estar presentes como o parte del resto puente son ciclobutilideno, ciclopentilideno, ciclohexilideno, cicloheptilideno, ciclooctilideno y los anillos correspondientes 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 están presentes, los uno o más sustituyentes pueden 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 de estos sustituyentes son grupos hidrocarbilo (particularmente alquilo) y átomos de halógeno.

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

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

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



en donde Cp<sup>A</sup> 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<sup>A</sup>; X es un grupo saliente como se ha descrito anteriormente en (I); n oscila entre 0 y 3, o es 1 o 2; q oscila entre 0 y 3, o es 1 o 2. Cp<sup>A</sup> puede seleccionarse del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo, su versión sustituida y combinaciones de los mismos.

En la fórmula (IV), Q se selecciona del grupo que consiste en ROO-, RO-, R(O)-, -NR-, -CR<sub>2</sub>-, -S-, -NR<sub>2</sub>-, -CR<sub>3</sub>-, -SR-, -SiR<sub>3</sub>-, -PR<sub>2</sub>-, -H, y grupos arilo sustituidos y no sustituidos, en donde R se selecciona del grupo que consiste en hidrocarbilos, hidrocarbilos inferiores, hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbilos, alquilos, alquilos inferiores, alquilos sustituidos, heteroalquilos, alquenilos, alquenilos inferiores, alquenilos sustituidos, heteroalquenilos, alquinilos, alquinilos inferiores, alquinilos sustituidos, heteroalquinilos, alcoxilos, alcoxilos inferiores, ariloxilos, hidroxilos, alquiltios, alquilos inferiores tios, ariltios, tioxilos, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alcarilos, alcarilenos, haluros, haloalquilos, haloalquenilos, haloalquinilos, heteroalquilos, heterociclos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomos, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, amins, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxicarbonilos, ariloxicarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquil-carbamoilos, aciloxilos, acilaminos, aroilaminos y combinaciones de los mismos. R puede seleccionarse entre alquilos de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, arilos de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, alquilarilaminas de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, alquilarilaminas de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, alcoxilos de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> y ariloxilos de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>. Los ejemplos de Q incluyen carbamatos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, carboxilatos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> (por ejemplo, pivalato), alilos C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub> y restos heteroalilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>.

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



en donde M, Cp<sup>A</sup>, X y n son como se definieron anteriormente;

10 Q<sub>2</sub>GZ forma una unidad ligando polidentada (por ejemplo, pivalato), en donde al menos uno de los grupos Q forma un enlace con M, y se define de tal manera que cada Q se selecciona independientemente del grupo que consiste en -O-, -NR-, -CR<sub>2</sub>- y -S-; G es o bien carbono o bien silicio; y Z se selecciona del grupo que consiste en R, -OR, -NR<sub>2</sub>, -CR<sub>3</sub>, -SR, -SiR<sub>3</sub>, -PR<sub>2</sub>, e hidruro, siempre que cuando Q es -NR-, entonces Z se selecciona del grupo que consiste en -OR, -NR<sub>2</sub>, -SR, -SiR<sub>3</sub>, -PR<sub>2</sub>; y siempre esa valencia neutra para Q se cumple con Z; y en donde cada R se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrocarbilos, hidrocarbilos inferiores, hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbilos, alquilos, alquilos inferiores, alquilos sustituidos, heteroalquilos, alquilenos, alquilenos inferiores, alquilenos sustituidos, heteroalquilenos, alquilenos sustituidos, heteroalquilenos, alcoxilos, alcoxilos inferiores, ariloxilos, hidroxilos, alquiltios, alquiltios inferiores, tioalquiltios, ariltios, tioalquiltios, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alcarilos, alcarilenos, haluros, haloalquilos, haloalquilenos, haloalquilenos, heteroalquilenos, heterociclos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomos, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltios, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxycarbonilos, ariloxycarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquil-carbamoilos, aciloxilos, acilaminos, aroilaminos y combinaciones de los mismos. R puede seleccionarse del grupo que consiste en grupos que contienen heteroátomos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, arilos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, alquilarilos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, alcoxilos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> y ariloxilos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>;

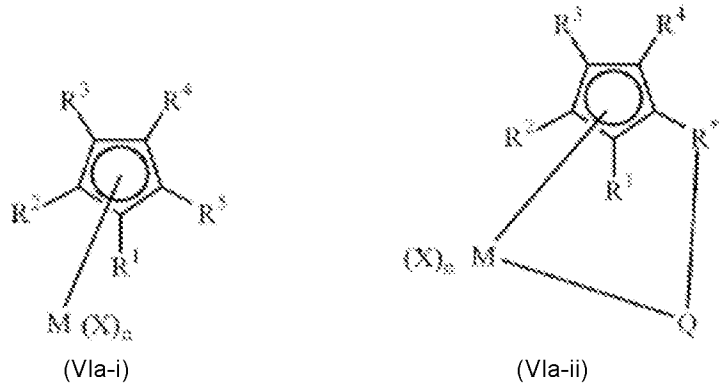
25 n puede ser 1 o 2;

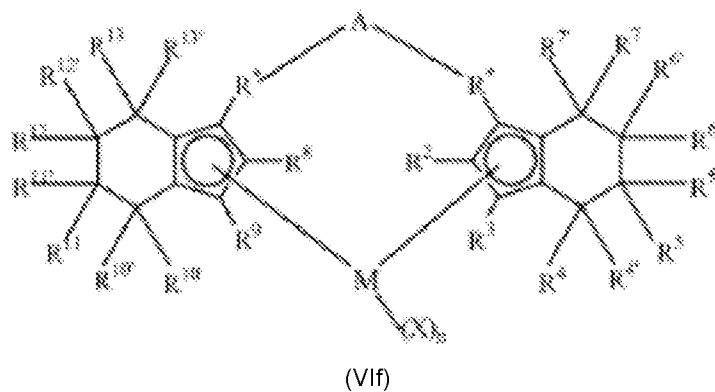
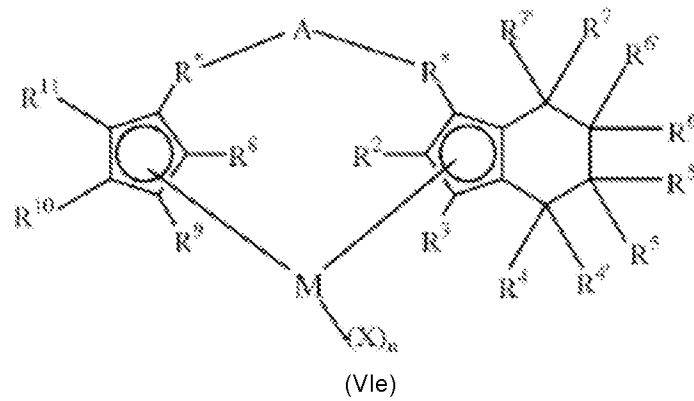
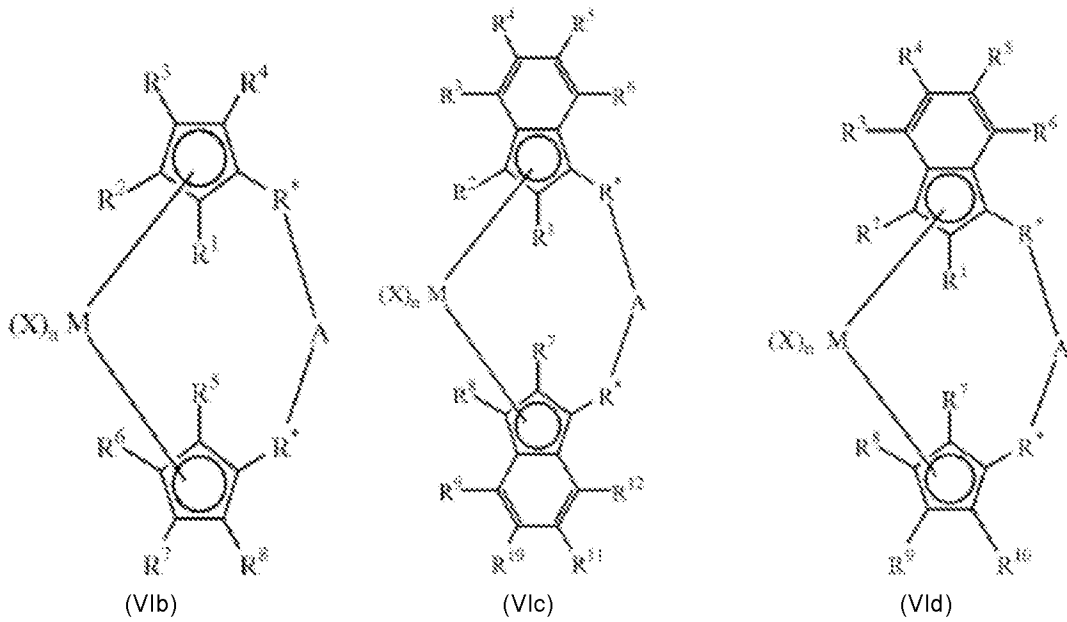
T es un grupo en puente seleccionado del grupo que consiste en alquilenos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, arilenos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> y grupos que contienen heteroátomos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> y grupos heterocíclicos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>. en donde cada grupo T une en puente grupos “Cp<sup>A</sup>M(Q<sub>2</sub>GZ)X<sub>n</sub>” adyacentes, y está unido químicamente a los grupos Cp<sup>A</sup>;

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

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

35





5

10 en donde en las estructuras (VIa) a (VI f), M se selecciona del grupo que consiste en átomos del grupo 3 al grupo 12, se selecciona del grupo que consiste en átomos del grupo 3 al grupo 10, se selecciona del grupo que consiste en átomos del grupo 3 al grupo 6, se selecciona del grupo que consiste en átomos del grupo 4, se selecciona del grupo que consiste en Zr y Hf o es Zr; 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, alquinos, alquinos inferiores, alquinos sustituidos, heteroalquinos, alcoxilos, alcoxilos inferiores, ariloxilos, hidroxilos, alquiltios, alquilos inferiores tios, ariltios, tioxilos, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alcarilos, alcarilenos, haluros, haloalquilos, haloalquenilos, haloalquinos, heteroalquilos, heterociclos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomos, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxicarbonilos, ariloxicarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquil-carbamoilos, aciloxilos,

15

20



Los compuestos de metaloceno y catalizadores son conocidos en la técnica y uno o más pueden utilizarse en la presente memoria. Los metalocenos adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, todos los metalocenos descritos y referenciados en las patentes estadounidenses citadas anteriormente, así como también las descritas y referenciadas en las patentes US-7.179.876, 7.169.864, 7.157.531, 7.129.302, 6.995.109, 6.958.306, 6.884.748, 6.689.847, la publicación de solicitud de patente US-2007/0055028, y las solicitudes PCT publicadas n.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 la presente memoria 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.

Catalizadores que contienen el grupo 15

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

Los catalizadores “que contienen átomos del grupo 15” o los catalizadores “que contienen átomos del grupo 15” pueden incluir complejos de átomos metálicos de los grupos 3 a 12, en los que el átomo metálico tiene de 2 a 8 coordenadas, y la fracción o fracciones de coordinación incluyen al menos dos átomos del grupo 15 y hasta cuatro átomos del grupo 15. 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.

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.

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,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ , y alquilos o alquénilos  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_5$ .

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

Catalizadores mixtos

Además, un tipo de compuesto catalizador descrito anteriormente puede combinarse con otro tipo de compuesto catalizador descrito en la presente memoria con una o más de las composiciones activadoras descritas en la presente memoria.

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

Además, pueden usarse uno o más compuestos de catalizador de metaloceno o composiciones catalíticas en combinación con uno o más compuestos de catalizador o composiciones catalíticas de tipo convencional. Se describen ejemplos de catalizadores mixtos y sistemas catalíticos en las patentes estadounidenses n.ºs 459.965, 4.325.837, 4.701.432, 5.124.418, 5.077.255, 5.183.867, 5.391.660, 5.395.810, 5.691.264, 5.723.399 y 5.767.031 y la publicación PCT WO 96/23010 publicada el 1 de agosto de 1996.

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

También se contempla que los catalizadores de metaloceno puedan activarse con una composición activadora tal como se describe en la presente memoria en combinación con uno o más de otros activadores o cocatalizadores, tal como se describe a continuación.

Composiciones catalizadoras y catalizadoras soportadas

Las composiciones catalizadoras descritas en la presente memoria pueden comprender al menos una composición activadora como se describe en la presente memoria y uno o más compuestos catalizadores como se describe en la presente memoria.

- 5 Las composiciones catalizadoras soportadas descritas como se describe en la presente memoria pueden comprender un soporte, una composición activadora como se describe en la presente memoria y uno o más compuestos catalizadores como se describe en la presente memoria. El soporte puede tratarse previamente con compuestos adecuados antes de tratarlo con la composición activadora. El compuesto catalizador puede comprender:
- 10 (pentametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)MX<sub>2</sub>,  
 (tetrametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)MX<sub>2</sub>,  
 (tetrametilciclopentadienil)(butilciclopentadienil)MX<sub>2</sub>,
- 15 Me<sub>2</sub>Si(indenil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,  
 Me<sub>2</sub>Si(tetrahidroindenil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,
- 20 (n-propil ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,  
 (n-butil ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,  
 (1-metil, 3-butil ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,
- 25 HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(2,4,6-Me<sub>3</sub>fenil))<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,  
 HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(2,3,4,5,6-Me<sub>5</sub>fenil))<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,
- 30 (propil ciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil)MX<sub>2</sub>,  
 (butil ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,  
 (propil ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub> y mezclas de los mismos,
- 35 donde M es Zr o Hf, y X se selecciona de F, Cl, Br, I, Me, bencilo, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, y alquilos o alquenilos C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>.
- 40 La composición catalítica soportada puede comprender dos o más compuestos catalizadores. Los dos o más compuestos catalizadores pueden comprender un átomo de titanio, uno 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 puede comprender:
- 45 (pentametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)MX<sub>2</sub>,  
 (tetrametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)MX<sub>2</sub>,  
 (tetrametilciclopentadienil)(butilciclopentadienil)MX<sub>2</sub>,
- 50 Me<sub>2</sub>Si(indenil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,  
 Me<sub>2</sub>Si(tetrahidroindenil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,
- 55 (n-propil ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,  
 (n-butil ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,  
 (1-metil, 3-butil ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,
- 60 (propil ciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil)MX<sub>2</sub>,  
 (butil ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,
- 65 (propil ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub> y mezclas de los mismos,

donde M es Zr o Hf, y X se selecciona de F, Cl, Br, I, Me, bencilo, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, y alquilos o alquenos C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>.

El compuesto catalizador que contiene grupo 15 y metal puede comprender

5 HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(2,4,6-Me<sub>3</sub>fenil))<sub>2</sub>MX<sub>2</sub> o

HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(2,3,4,5,6-Me<sub>5</sub>fenil))<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>, en donde M es Zr o Hf, y X se selecciona entre F, Cl, Br, I, Me, bencilo, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, y alquilos o alquenos C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>.

10 El catalizador de polimerización soportado puede comprender dos compuestos de catalizador seleccionados de:

(pentametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)MX<sub>2</sub>,

(tetrametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)MX<sub>2</sub>,

15 (tetrametilciclopentadienil)(butilciclopentadienil)MX<sub>2</sub>,

Me<sub>2</sub>Si(indenil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

20 Me<sub>2</sub>Si(tetrahidroindenil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

(n-propil ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

(n-butil ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

25 (1-metil, 3-butil ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

(propil ciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil)MX<sub>2</sub>,

30 (butil ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub> o

(propil ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>, y

35 HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(2,4,6-Me<sub>3</sub>fenil))<sub>2</sub>MX<sub>2</sub> o

HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(2,3,4,5,6-Me<sub>5</sub>fenil))<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

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

40 bencilo, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> y alquilos o alquenos C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>.

La composición catalítica soportada puede estar en forma de un polvo sustancialmente seco o puede estar en forma de una suspensión en al menos un vehículo líquido. Los ejemplos de vehículos líquidos incluyen aceites minerales, hidrocarburos aromáticos o hidrocarburos alifáticos.

45 La composición catalítica soportada puede estar en forma de una suspensión en los uno o más vehículos líquidos en de entre aproximadamente el 1 % y aproximadamente el 60 % en peso basado en el peso total de la suspensión. La composición de catalizador puede estar presente en la suspensión preferiblemente en una cantidad mayor o igual al 1 %, o 2 %, o 4 %, o 6 %, o 10 %, o 15 %, o 20 %, o 25 %, o 30 %, o 40 %, o 50 %, basado en el peso total de la suspensión.

50 La relación entre la composición activadora y el compuesto catalizador puede estar en el intervalo de 1000 mol de Al a 1 mol de metal de transición o de 500 mol de Al a 1 mol de metal de transición o de 200 mol de Al a 1 mol de metal de transición o de 100 mol de Al a 1 mol de metal de transición.

55 Método de preparación de las composiciones de catalizador

Los métodos para preparar las composiciones catalíticas pueden implicar poner en contacto una o más composiciones activadoras tal como se ha descrito anteriormente con al menos un compuesto catalizador. Poner en contacto también puede referirse a combinar, mezclar o modificar. La puesta en contacto puede tener lugar en presencia o ausencia de un vehículo líquido adecuado.

60 La composición activadora puede ponerse en contacto con el al menos un compuesto catalizador durante un período de tiempo de aproximadamente un segundo a aproximadamente 24 horas, o de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 12 horas, o de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 5 horas, o de aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 2 horas.

La puesta en contacto de la composición activadora con los uno o más compuestos catalizadores se puede realizar a temperatura elevada. La temperatura de contacto puede ser mayor de 20 °C, o 30 °C, o 40 °C, o 50 °C, o 60 °C, o 70 °C, o 80 °C, o 90 °C, o 100 °C, o 110 °C, o 120 °C, o 130 °C.

5

Métodos de preparación de las composiciones de catalizador soportado

Las composiciones catalizadoras soportadas tal como se han descrito anteriormente pueden prepararse combinando una composición activadora soportada y uno o más compuestos catalizadores. La preparación puede tener lugar en presencia de un líquido, por ejemplo el líquido puede ser un aceite mineral, tolueno, hexano, isobutano o una mezcla de los mismos. En un método, los uno o más compuestos catalíticos pueden disolverse en un líquido adecuado tal como un hidrocarburo alifático o aromático y luego pueden combinarse con una composición activadora soportada que se ha suspendido en un líquido adecuado. Un líquido adecuado puede ser un hidrocarburo alifático o aromático tal como tolueno.

15

El método puede comprender el paso de:

poner en contacto al menos una composición activadora soportada y al menos un compuesto catalizador en al menos un vehículo líquido, para formar una suspensión de la composición de catalizador soportado en dicho vehículo líquido.

20

El método también puede comprender los pasos de:

a) combinar al menos una composición activadora soportada con un vehículo líquido para formar una suspensión; y

25

b) combinar al menos un compuesto catalizador con la suspensión formada en (a) para formar una suspensión de la composición de catalizador soportado en dicho vehículo líquido.

El método también puede comprender los pasos de:

30

a) combinar al menos un compuesto catalizador con un vehículo líquido; y

b) combinar la composición activadora soportada con la mezcla formada en a) para formar una suspensión de la composición de catalizador soportado en dicho vehículo líquido.

35

En otro método, la composición de catalizador soportado se puede preparar combinando una composición activadora soportada sustancialmente seca con una solución de uno o más compuestos catalizadores en donde el volumen de soluciones de los uno o más compuestos catalizadores es igual o menor que el volumen de poros de la composición activadora soportada. Esto, se denomina con frecuencia "humedad incipiente" en la técnica. La composición de catalizador soportado resultante se puede secar entonces sustancialmente hasta obtener un polvo que fluye libremente. Como alternativa, la composición de catalizador soportado se puede usar tal cual con el disolvente residual que permanece en los poros. Dicha mezcla de humedad incipiente se puede realizar en una mezcladora rotatoria bajo una atmósfera de nitrógeno, con la máxima preferencia la mezcladora es una mezcladora de volteo.

40

Los ejemplos de equipos de mezclado para combinar una composición activadora soportada con al menos un compuesto catalizador incluyen una mezcladora de cinta, una mezcladora estática, una mezcladora de cono doble, una mezcladora de tambor, un rodillo de tambor, un deshidratador, un lecho fluidizado, una mezcladora helicoidal y una mezcladora de tornillo cónico.

45

La cantidad de compuesto catalizador en la composición catalítica soportada puede variar ampliamente. La carga del compuesto catalizador puede estar entre 0,1 pmol por gramo de composición catalítica soportada y 1000 pmol por gramo de composición catalítica soportada o entre 1 pmol por gramo y 500 pmol por gramo o entre 2 pmol por gramo y 200 pmol por gramo.

50

El al menos un compuesto catalizador puede ponerse en contacto con la composición activadora soportada durante un período de tiempo de manera que una parte sustancial del al menos un compuesto catalizador se mezcla íntimamente y/o se pone en contacto sustancialmente con el activador soportado.

55

El tiempo de contacto para el al menos un compuesto catalizador y la composición activadora soportada puede variar dependiendo de una o más de las condiciones, temperatura y presión, el tipo de aparato de mezclado, las cantidades de los componentes que van a combinarse e incluso el mecanismo para introducir la composición de catalizador soportado resultante en el reactor.

60

La composición activadora soportada puede ponerse en contacto con el al menos un compuesto catalizador durante un período de tiempo de aproximadamente un segundo a aproximadamente 24 horas, o de aproximadamente 1 minuto

65

a aproximadamente 12 horas, o de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 5 horas, o de aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 2 horas.

5 La composición activadora soportada y al menos un compuesto catalizador pueden secarse por pulverización o congelarse por pulverización. El polvo secado por pulverización resultante puede suspenderse posteriormente en un vehículo líquido adecuado. El experto estará familiarizado con las diversas técnicas de secado por pulverización conocidas en la técnica.

10 La puesta en contacto de la composición activadora soportada con los uno o más compuestos catalizadores se puede realizar a temperatura elevada. La temperatura de contacto puede ser mayor de 20 °C, o 30 °C, o 40 °C, o 50 °C, o 60 °C, o 70 °C, u 80 °C, o 90 °C, o 100 °C, o 110 °C, o 120 °C, o 130 °C.

15 La puesta en contacto de la composición activadora soportada y los uno o más compuestos catalizadores puede realizarse bajo una atmósfera de gas inerte, tal como nitrógeno. La combinación del catalizador soportado y al menos un compuesto catalizador también puede realizarse en presencia de olefina(s), disolventes e hidrógeno.

20 La composición de catalizador soportado puede secarse para eliminar el disolvente residual. La composición de catalizador soportado puede secarse a temperaturas elevadas, por ejemplo, mayores de 20 °C, o 30 °C, o 40 °C, o 50 °C, o 60 °C, o 70 °C, o 80 °C, o 90 °C, o 100 °C, o 110 °C, o 120 °C, o 130 °C. La temperatura de secado puede ser menor de 90 °C, u 80 °C, o 70 °C, o 60 °C, o 50 °C, o 40 °C.

25 El secado de la composición de catalizador soportado también puede realizarse en condiciones de vacío. Alternativa o adicionalmente, el secado puede facilitarse mediante purga o rociado con nitrógeno a través del sólido o la suspensión.

Un experto en la técnica reconoce que, dependiendo de la composición activadora soportada y de los compuestos catalizadores usados, se requerirían ciertas condiciones de temperatura y presión para evitar, por ejemplo, una pérdida en la actividad de la composición de catalizador o de la composición de catalizador soportado.

30 Otros activadores y métodos de activación para compuestos catalizadores

35 También puede ser deseable agregar uno o más activadores diferentes a las composiciones de catalizador o composiciones de catalizador soportadas tal como se describe en la presente memoria. Un activador se define en sentido amplio como cualquier combinación de reactivos que aumenta la velocidad a la que un compuesto de metales de transición oligomeriza o polimeriza monómeros insaturados, tales como las olefinas. Los compuestos de catalizadores pueden activarse para la catálisis por oligomerización y/o polimerización de cualquier manera suficiente para permitir la coordinación o la oligomerización y/o polimerización catiónica.

40 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).

45 Pueden usarse combinaciones de activadores. Por ejemplo, los alumoxanos y los activadores ionizantes pueden utilizarse en combinaciones, véanse, por ejemplo, los documentos EP-B1 0 573 120, WO 94/07928 y WO 95/14044 y las patentes estadounidenses n.ºs 5.153.157 y 5.453.410. El documento WO 98/09996 describe la activación de compuestos de catalizador de metaloceno con percloratos, yodatos y yodatos que incluyen sus hidratos. El documento WO 98/30602 y el documento WO 98/30603 describen el uso de litio (2,2'-bisfenil-ditrimetilsilicato).4THF como activador para un compuesto de catalizador de metaloceno. El documento WO 99/18135 describe el uso de activadores de organoboroaluminio. El documento EP-B 1-0-781-299 describe el uso de una sal de 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 mismos. Además, los métodos de activación tales como el uso de radiación (véase el documento EP-B1-0-615-981) y la oxidación electroquímica también se contemplan como métodos de activación para los fines de convertir el compuesto catalizador de metaloceno neutro o precursor en un catión de metaloceno capaz de polimerizar olefinas. Otros activadores o métodos para activar un compuesto de catalizador de metaloceno se describen, por ejemplo, en las patentes estadounidenses n.ºs 5.849.852, US-5.859.653 y US-5.869.723 y el documento PCT WO 98/32775.

60 Los alumoxanos también pueden utilizarse como activador en la composición de catalizador. Los alumoxanos son generalmente compuestos oligoméricos que contienen subunidades -Al(R)-O-, donde R es un grupo alquilo. Los ejemplos de alumoxanos incluyen metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado (MMAO), etilalumoxano e isobutilalumoxano. Los alquilalumoxanos y los alquilalumoxanos modificados son adecuados como activadores del catalizador, particularmente cuando el ligando extraíble es un haluro. También se pueden usar mezclas de diferentes alumoxanos y alumoxanos modificados. Para descripciones adicionales, véanse las patentes estadounidenses n.ºs 4.665.208, US-4.952.540, US-5.041.584, US-5.091.352, US-5.206.199, US-5.204.419, US-4.874.734, US-4.924.018,

65

US-4.908.463, US-4.968.827, US-5.329.032, US-5.248.801, US-5.235.081, US-5.157.137, US-5.103.031 y EP-0-561-476 A1, EP 0-594-218 A1 y los documentos WO 94/10476 A, EP 0-594-218 A1 y WO 94/10180.

Los aluminoxanos pueden producirse mediante la hidrólisis del respectivo compuesto de trialkilaluminio. El MMAO puede producirse mediante la hidrólisis de trimetilaluminio y un trialkilaluminio superior, tal como triisobutilaluminio. Los MMAO son generalmente más solubles en disolventes alifáticos y más estables durante el almacenamiento. Existen diversos métodos para preparar alumoxano y alumoxanos modificados, de los cuales se describen ejemplos en, por ejemplo, las patentes estadounidenses n.ºs 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031, 5.391.793, 5.391.529, 5.693.838, 5.731.253, 5.731.451, 5.744.656, 5.847.177, 5.854.166, 5.746.256 y 5.939.346, las publicaciones europeas EP-A-0 561 476, EP-B1-0 279 586, EP-A-0 594-218 y EP-B1-0 586 665 y los documentos WO 94/10180 y WO 99/15534. Se puede usar metilalumoxano visualmente transparente. Se puede filtrar un alumoxano turbio o gelificado para producir una solución transparente o se puede decantar el alumoxano transparente a partir de la solución turbia. Otro alumoxano es un cocatalizador de metilalumoxano modificado (MMAO) de tipo 3A (disponible comercialmente en Akzo Chemicals, Inc. con el nombre comercial de Modified Methylalumoxane type 3A, descrito en la patente estadounidense n.º 5.041.584).

Un activador ionizante o estequiométrico, neutro o iónico, como tri (n-butyl) 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.

Los ejemplos de activadores estequiométricos neutros pueden incluir boro, telurio, aluminio, galio e indio trisustituidos o mezclas de los mismos. Los tres grupos sustituyentes pueden seleccionarse cada uno independientemente del grupo de alquilo, alqueno, halógeno, alquilo sustituido, arilo, arilhaluro, alcoxilo y haluro. Los tres grupos sustituyentes pueden seleccionarse independientemente del grupo de halógeno, arilo mono o multicíclicos (incluyendo halosustituidos), 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 arilos sustituidos). 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.

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.

#### Aditivos/auxiliares continuidad

También puede ser deseable agregar uno o más aditivos de continuidad a las composiciones de catalizador o a las composiciones de catalizador soportadas para, por ejemplo, ayudar a regular los niveles estáticos en los reactores de polimerización. El aditivo de continuidad puede usarse como parte de la composición de catalizador soportado o introducirse directamente en el reactor independientemente de la composición de catalizador soportado. El aditivo de continuidad puede soportarse sobre el soporte en partículas de la composición de catalizador soportado descrita en la presente memoria.

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

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.

5 Los aditivos de continuidad pueden agregarse al reactor como una combinación de dos o más de los aditivos de continuidad enumerados anteriormente. El/los aditivo(s) de continuidad puede(n) agregarse al reactor en forma de una solución o una suspensión, tal como una suspensión con un aceite mineral, y puede agregarse 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 la composición de catalizador o la suspensión de composición del catalizador antes de alimentar la mezcla combinada de catalizador y agente de control estático al reactor.

10 Los aditivos de continuidad se pueden agregar al reactor en una cantidad que varía de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 200 ppmp, o de aproximadamente 2 a aproximadamente 100 ppmp, o de aproximadamente 2 a aproximadamente 50 ppmp, basada en la tasa de producción del polímero. Los aditivos de continuidad también se pueden agregar al reactor en una cantidad de aproximadamente 2 ppmp o más, basada en la tasa de producción del polímero.

15 Métodos de uso de las composiciones de catalizador o de las composiciones de catalizador soportado

Un experto en la técnica reconoce que, dependiendo de la composición de catalizador utilizada, se requerirían ciertas condiciones de temperatura y presión para evitar, por ejemplo, una pérdida en la actividad de la composición del catalizador.

20 La composición del catalizador o la composición del catalizador soportada tal como se ha descrito anteriormente en la presente memoria puede introducirse directamente en el reactor de polimerización. La composición de catalizador soportado puede estar en forma de una suspensión en un vehículo líquido adecuado o puede estar en forma de un polvo sustancialmente seco.

25 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.

30 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. Opcionalmente, el reactor es un reactor de polimerización en lecho fluidizado en fase gaseosa.

35 Las composiciones de catalizador o composiciones de catalizador soportadas tal como se ha descrito anteriormente en la presente memoria 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 aproximadamente 280 °C, de 50 °C a aproximadamente 200 °C; desde 60 °C hasta 120 °C desde 70 °C hasta 100 °C o desde 80 °C hasta 95 °C.

40 El presente procedimiento puede referirse a un procedimiento de polimerización en disolución, alta presión, suspensión o fase gaseosa de uno o más monómeros de olefina que tienen desde 2 hasta 30 átomos de carbono, preferiblemente desde 2 hasta 12 átomos de carbono, y más preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono. El procedimiento es particularmente adecuado para la polimerización de dos o más olefinas o comonómeros tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno 1-deceno.

45 Otras olefinas útiles en el presente proceso incluyen monómeros etilénicamente insaturados, diolefinas que tienen 4 a 18 átomos de carbono, dienos conjugados o no conjugados, polienos, monómeros de vinilo y olefinas cíclicas. Los monómeros útiles pueden incluir norborneno, norbornadieno, isobutileno, isopreno, vinilbenzociclobutano, estirenos, estireno sustituido con alquilo, etiliden-norbomeno, dicitlopentadieno y ciclopenteno. En una realización ilustrativa del presente proceso, se produce un copolímero de etileno, donde con etileno, un comonómero que tiene al menos una alfa-olefina que tiene de 4 a 15 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono, y lo más preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono, se polimeriza en un proceso en fase gaseosa. En otra realización del presente proceso, el etileno o el propileno se polimerizan con al menos dos comonómeros diferentes, opcionalmente uno de los cuales puede ser un dieno, para formar un terpolímero.

50 El presente procedimiento puede referirse a un procedimiento de polimerización, particularmente un procedimiento en fase gaseosa o en fase de suspensión, para polimerizar propileno solo o con uno o más de otros monómeros, incluyendo etileno y/u otras olefinas que tienen desde 4 hasta 12 átomos de carbono. El proceso de polimerización puede comprender poner en contacto etileno y opcionalmente una alfa-olefina con una o más de las composiciones de catalizador o composiciones de catalizador soportadas descritas anteriormente en un reactor en condiciones de polimerización para producir el polímero o copolímero de etileno.

65 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.

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

Un proceso de polimerización preferido es la polimerización en forma de partículas, o un procedimiento de suspensión donde 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 procedimientos de suspensión incluyen los que emplean un reactor de bucle y los que utilizan una pluralidad de reactores agitados en serie, en paralelo, o combinaciones de los mismos. Los ejemplos de procedimientos de suspensión incluyen procedimientos en tanque agitado o de circuito continuo. Además, otros ejemplos de procesos de suspensión se describen en la patente 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

Debe entenderse que, aunque la presente descripción se ha descrito junto con las realizaciones específicas de la misma, la descripción anterior pretende ilustrar y no limitar el alcance de la descripción. Otros aspectos, ventajas y modificaciones serán evidentes para los expertos en la técnica a la que pertenece la descripción. Por lo tanto, los siguientes ejemplos se presentan para proporcionar a los expertos en la técnica una descripción y descripción completas de cómo hacer y usar las composiciones descritas, y no pretenden limitar el alcance de la descripción.

#### Composiciones activadoras y composiciones catalizadoras

Se mezclaron 150 µl de una solución 2 M de pentafluorofenol (PFP) en tolueno con 2,7 µl de agua en un vial de vidrio. A la mezcla se agregaron 0,3 ml de una solución 1 M de triisobutilaluminio (TIBAL) en tolueno. El gas se desarrolló con la generación de calor. Se agregaron 11 ml de 1-octeno a la composición activadora resultante y el vial se colocó en un manguito aislante. Se agregaron 10 µmol de (tetrametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)ZrMe<sub>2</sub> y el vial se cerró herméticamente con una tapa con tabique y se insertó un termopar a través de la tapa y por debajo del nivel de líquido en el vial. La temperatura se registró cada cinco segundos. El procedimiento se repitió usando diferentes proporciones de componentes y los detalles de las composiciones catalíticas resultantes se recogen en la tabla 1.

Tabla 1			
Catalizador n.º	PFP/A1	Al/H <sub>2</sub> O	Al/Zr
1	1	2	30
2	0,75	2	30
3	1	1,6	30
4	0,75	1,6	30

La Figura 1 ilustra el cambio de temperatura con el tiempo para las polimerizaciones. Se puede observar que cada una de las polimerizaciones dio como resultado la generación de calor significativo. Además, la modificación de las proporciones de los componentes dio como resultado un cambio en el perfil cinético de las polimerizaciones.

#### Composiciones activadoras soportadas y composiciones catalíticas soportadas

Se prepararon una composición activadora soportada comparativa y una composición catalítica soportada comparativa de la siguiente manera. Se combinaron 64,8 µl de agua y 4 ml de tolueno en un vial de vidrio y se agitaron vigorosamente. Se agregaron 3,65 ml de una solución 1 M de triisobutilaluminio en tolueno y la mezcla resultante se agitó vigorosamente. Se agregó 1 g de sílice Davison 955 que se había calcinado previamente a 600 °C y se mezcló. A continuación, el disolvente se eliminó al vacío a temperatura ambiente. A 0,5 g de la composición activadora soportada comparativa sólida resultante se le agregaron 2,5 ml de n-hexano seguido de 45 µl de una solución 0,7 M

de (n-propil ciclopentadienil)<sub>2</sub>HfMe<sub>2</sub> en n-hexano. La mezcla se agitó y el disolvente se eliminó al vacío a temperatura ambiente para producir una composición catalítica sólida soportada comparativa.

5 El catalizador se probó en un reactor de polimerización y los resultados se recogen en la tabla 2 bajo el epígrafe “comparativo”. Las pruebas de polimerización utilizaron el siguiente procedimiento.

10 Un autoclave de 2 litros equipado con un agitador helicoidal se cargó con 400 g de cloruro de sodio granular fino bajo una atmósfera inerte de N<sub>2</sub>. El reactor se calentó a 105 °C y el agitador se ajustó a 150 rpm. Después de mantenerlo durante 1 hora a 105 °C, el reactor se purgó a presión seis veces, alternando 2 entre 0 y 2,07 MPa (0 y 300 psig). El reactor se llenó entonces con N<sub>2</sub> hasta 1,38 MPa (200 psig). Se agregaron 5 g de sílice tratada con trietilaluminio al reactor presurizándolo con nitrógeno de un cilindro de acero. El agitador se ajustó a 350 rpm y la temperatura del reactor se ajustó a 85 °C. Una vez que la temperatura del reactor era estable, se ventiló por debajo de 6,89 kPa (1 psig) y se cerró el orificio de ventilación. El reactor se compuso entonces de hidrógeno, 1-hexeno y etileno, de manera que la presión del reactor fuera de 1,59 MPa (230 psig), la concentración de H<sub>2</sub> de 450 ppmv y la relación molar de 1-hexeno/etileno de 0,2. Una carga previamente pesada de catalizador, entre 10-15 mg, se presurizó en el reactor desde un pequeño cilindro de acero con nitrógeno. El punto de ajuste de presión del reactor se estableció en 1,86 MPa (270 psig) y se alimentó etileno al reactor para mantener este punto de ajuste. El H<sub>2</sub> y el 1-hexeno también se alimentaron al reactor de manera que se mantuvieran su concentración de punto de ajuste y su relación C<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>, respectivamente. Tras una hora de funcionamiento, las alimentaciones del reactor se bloquearon y el reactor se enfrió, se abrió y el contenido del reactor se recuperó y pesó cuantitativamente. La actividad del catalizador es el cociente entre la masa de polímero producido/la masa de catalizador agregado. Las actividades se recogen en la tabla 2.

25 Se prepararon una composición activadora soportada inventiva y una composición de catalizador soportado de la siguiente manera. Se agregaron 1,35 ml de una solución 2 M de pentafluorofenol (PFP) en tolueno a un vial de vidrio de 40 ml. Se agregaron 41,2 µl de agua y 3 ml de tolueno. El vial se agitó vigorosamente para dispersar el agua. Se agregaron 3,65 ml de una solución 1 M de triisobutilaluminio (TIBAL) en tolueno y la mezcla se agitó de nuevo vigorosamente, se agregó 1 g de sílice Davison 955 que se había calcinado previamente a 600 °C (955-600), se mezcló y después el disolvente se eliminó al vacío a temperatura ambiente. A 0,5 g de la composición activadora soportada sólida resultante se agregaron 2,5 ml de n-hexano seguido de 45 µl de una solución 0,7 M de (n-propil ciclopentadienil)<sub>2</sub>HfMe<sub>2</sub> en n-hexano. La mezcla se agitó y el disolvente se eliminó al vacío a temperatura ambiente para producir una composición de catalizador soportado sólida. El catalizador (invención 1) se probó en un reactor de polimerización usando el procedimiento descrito anteriormente.

35 Se preparó otra composición catalítica soportada inventiva (invención 2) siguiendo el mismo procedimiento que para la invención 1, excepto que se utilizaron 1,13 ml de PFP en la preparación de la composición activadora soportada. Este catalizador también se probó para determinar la actividad de polimerización.

40 Se preparó otra composición catalítica inventiva (invención 3) siguiendo el mismo procedimiento que para la invención 1, excepto que se agregaron 81 µl de una solución 0,25 M de (n-propil ciclopentadienil)<sub>2</sub>HfMe<sub>2</sub> en n-hexano a 0,2 g de la composición activadora soportada y la composición de catalizador soportado resultante se probó en una reacción de polimerización sin eliminar el disolvente.

45 Otras composiciones catalizadoras soportadas (invención 4, 5 y 6) se prepararon usando un método similar al de la invención 3, pero con diferentes cantidades de (n-propil ciclopentadienil)<sub>2</sub>HfMe<sub>2</sub>. Los catalizadores se probaron en un reactor de polimerización y los resultados se recogen en la tabla 2.

50 Se prepararon una composición activadora soportada inventiva y una composición de catalizador soportado de la siguiente manera. Se agregaron 1,82 ml de una solución 2 M de pentafluorofenol (PFP) en tolueno a un vial de vidrio de 40 ml. Se agregaron 32,8 µl de agua y 3,6 ml de tolueno. El vial se agitó vigorosamente para dispersar el agua. Se agregaron 3,65 ml de una solución 1 M de triisobutilaluminio (TIBAL) en tolueno y la mezcla se agitó de nuevo vigorosamente. Se agregó 1 g de sílice Ineos ES-757 que se había calcinado previamente a 875 °C (757-875), se mezcló y después el disolvente se eliminó al vacío a temperatura ambiente. A 0,2 g de la composición activadora soportada sólida resultante se agregaron 72 µl de una solución 0,25 M de (n-propil ciclopentadienil)<sub>2</sub>HfMe<sub>2</sub> en n-hexano. La composición de catalizador soportado resultante (invención 7) se probó en un reactor de polimerización usando el procedimiento anterior.

55

Tabla 2						
Catalizador	Método de preparación	Activador	[Al] mmol/g	[Hf] µmol/g	[Al]/[Hf]	Productividad g de PE/h
Ejemplo	Evaporación de disolventes	H <sub>2</sub> O/TIBAL/955-600	2	63	32	316
Ejemplo	Evaporación de disolventes	H <sub>2</sub> O/TIBAL/955-600	2	63	32	339
Invención 1	Evaporación de disolventes	PFP/H <sub>2</sub> O/TIBAL/955-600	1,8	63	29	1633
De la invención 2	Evaporación de disolventes	PFP/H <sub>2</sub> O/TIBAL/955-600	1,8	63	29	1195

Tabla 2						
Catalizador	Método de preparación	Activador	[Al] mmol/g	[Hf] $\mu$ mol/g	[Al]/[Hf]	Productividad g de PE/h
Inención 3	Humedad incipiente	PFP/H <sub>2</sub> O/TIBAL/955-600	1,8	101	18	3234
Inención 4	Humedad incipiente	PFP/H <sub>2</sub> O/TIBAL/955-600	1,8	56	32	2082
Inención 5	Humedad incipiente	PFP/H <sub>2</sub> O/TIBAL/955-600	1,8	90	20	2957
Inención 6	Humedad incipiente	PFP/H <sub>2</sub> O/TIBAL/955-600	1,8	32	56	2575
Inención 6	Humedad incipiente	PFP/H <sub>2</sub> O/TIBAL/955-600	1,8	32	56	2125
Inención 7	Humedad incipiente	PFP/H <sub>2</sub> O/TIBAL/757-875	1,8	90	20	2155

Las composiciones de catalizadores soportados de la invención tienen actividades de polimerización que son hasta un orden de magnitud mayores que las de los sistemas comparativos.

- 5 En aras de la brevedad, solo se describen explícitamente ciertos intervalos en la presente memoria. Sin embargo, los intervalos de cualquier límite inferior pueden combinarse con cualquier límite superior para recitar un intervalo no mencionado explícitamente, así como los intervalos de cualquier límite inferior pueden combinarse con cualquier otro límite inferior para recitar un intervalo no mencionado explícitamente; de la misma manera, los intervalos de cualquier límite superior pueden combinarse con cualquier otro límite superior para recitar un intervalo no mencionado explícitamente.
- 10

## REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una composición activadora para la polimerización de olefinas, el método comprende las etapas de:
- 5 (a) combinar al menos un compuesto que comprende al menos un resto hidrógeno activo y al menos un sustituyente de flúor con agua; y  
(b) agregar al menos un compuesto que comprende al menos un resto alquilo de aluminio;
- 10 en donde el al menos un compuesto que comprende al menos un resto alquilo de aluminio es un trialquilaluminio.
2. El método de la reivindicación 1, en donde el al menos un compuesto que comprende al menos un resto alquilo de aluminio es trimetilaluminio, trietilaluminio, triisopropilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio o mezclas de los mismos.
- 15 3. El método de la reivindicación 1, en donde el al menos un compuesto que comprende al menos un resto hidrógeno activo y al menos un sustituyente de flúor se representa mediante la fórmula:
- 20 
$$(F)_n\text{-Ph-(OH)}_m$$
en donde n es un número de entre 1 a 5; y  
m es un número de entre 1 a 5.
- 25 4. El método de la reivindicación 1, en donde el al menos un compuesto que comprende al menos un resto hidrógeno activo y al menos un sustituyente de flúor es el perfluorofenol.
5. El método de la reivindicación 1, en donde el al menos un compuesto que comprende al menos un resto alquilo de aluminio es triisobutilaluminio y en donde el al menos un compuesto que comprende al menos un resto hidrógeno activo y al menos un sustituyente de flúor es el perfluorofenol.
- 30 6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende además combinar la composición activadora con al menos un soporte.
- 35 7. El método según la reivindicación 6, en donde el soporte es un óxido inorgánico en partículas.
8. El método según la reivindicación 7, en donde el óxido inorgánico en partículas se ha tratado previamente con un alquilo de aluminio, un alumoxano o un silano.
- 40 9. El método según la reivindicación 1, en donde la relación molar entre el al menos un compuesto que comprende al menos un resto hidrógeno activo y al menos un sustituyente de flúor y el al menos un compuesto que comprende al menos un resto alquilo de aluminio es de 1:10 a 10:1.
- 45 10. El método según la reivindicación 1 o la reivindicación 9, en donde la relación molar entre el al menos un compuesto que comprende al menos un resto alquilo de aluminio y el agua es de 1:2 a 2:1.

Figura 1

