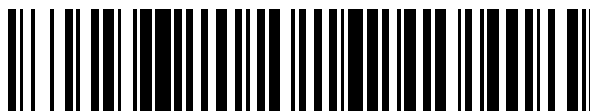


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 852 023**

51 Int. Cl.:

C08F 4/659 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.03.2016 PCT/US2016/021746**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.09.2016 WO16145179**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2016 E 16711750 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.01.2021 EP 3268399**

54 Título: **Composiciones de catalizador secadas por pulverización, métodos para su preparación y uso en procedimientos de polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

10.03.2015 US 201562130839 P

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

10.09.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PANNELL, RICHARD B. y
AWE, MICHAEL D.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 852 023 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de catalizador secadas por pulverización, métodos para su preparación y uso en procedimientos de polimerización de olefinas

Campo

- 5 La presente descripción se refiere a composiciones de catalizador secadas por pulverización, métodos para su preparación y su uso en procedimientos para polimerizar olefinas. En particular, la descripción se refiere a composiciones de catalizador secadas por pulverización que comprenden catalizadores de tipo metilalumoxano y metaloceno y/o catalizadores de metales de transición de tipo convencional.

Antecedentes

- 10 Un enfoque importante de la industria de las poliolefinas en los últimos años ha sido el desarrollo de nuevos catalizadores que ofrecen productos nuevos y mejorados. Los catalizadores de metales de transición, tales como, por ejemplo, catalizadores de metaloceno, se utilizan ahora ampliamente para producir polímeros de poliolefina, tales como polímeros de polietileno. Los catalizadores de metales de transición requieren generalmente un activador o cocatalizador para lograr niveles de actividad comercialmente aceptables. Los activadores ilustrativos incluyen metilalumoxano (MAO) y activadores moleculares o cocatalizadores tales como boranos ácidos de Lewis.

- 15 Además, para su uso en procedimientos de polimerización de formación de partículas, tales como procedimientos en fase gaseosa, los catalizadores de metales de transición se soportan típicamente sobre un vehículo en partículas. A menudo, el catalizador de metal de transición soportado se utiliza en forma de un polvo de libre fluidez, lo que requiere que el catalizador soportado se seque al vacío durante la fabricación para retirar el diluyente líquido en el que se prepara el catalizador. A escala comercial, donde el tamaño del lote de catalizador soportado puede ser del orden de 200 kg de sólidos o más, la etapa de secado al vacío puede consumir mucho tiempo, particularmente cuando deben retirarse líquidos con un punto de ebullición relativamente alto, tal como el tolueno. La solicitud de patente internacional WO 99/26989 describe la preparación de un catalizador de metaloceno soportado de aproximadamente 550 kg de tamaño de lote donde el catalizador se prepara en tolueno y luego se seca al vacío durante al menos 15 horas. La solicitud de patente internacional WO 99/61486 describe la preparación de un catalizador de metaloceno soportado también de aproximadamente 550 kg de tamaño de lote donde el catalizador se seca al vacío durante 15 horas. Estos tiempos de secado prolongados tienen un claro impacto negativo en la economía de la producción del catalizador.

- 20 Por lo tanto, sería deseable proporcionar procedimientos de menor coste para preparar catalizadores de metales de transición soportados a gran escala que también proporcionen catalizadores capaces de operar en un procedimiento de polimerización con buena productividad.

- 25 El documento EP 0 763 546 A1 se refiere a un procedimiento para la producción de sistemas catalizadores de metaloceno inmovilizados sobre materiales de soporte inertes a partir de compuestos organometálicos (I), agua y metalocenos (II). El procedimiento comprende (a) introducir el soporte (III), el compuesto (I) (o una disolución o suspensión del mismo) y opcionalmente agua en un reactor con una corriente de gas, llevar a cabo la reacción y fijar los reaccionantes y/o los productos de reacción sobre (III) en fase gaseosa, luego opcionalmente añadir (II) (o una disolución del mismo) a la corriente de gas y fijarlo sobre (III), y (b) secar el sistema soportado en fase gaseosa y llevar a cabo simultáneamente una prepolimerización, añadiendo opcionalmente una olefina en fase gaseosa. También se describen (i) sistemas catalizadores soportados con 3-40% en peso de Al fijado en forma de aluminóxanos y 0,1-30% en peso de metaloceno fijado en forma de sistema catalizador; (ii) sistemas catalizadores de metaloceno inmovilizados obtenidos por este procedimiento; (iii) un procedimiento para la producción de sistemas catalizadores de metaloceno fijados sobre soportes inertes mediante procedimientos de la técnica anterior, en los que se retiran los disolventes y agentes de suspensión utilizados y el producto se seca mediante corrientes de gas en reactores de fase gaseosa.

- 30 La solicitud de patente internacional WO 2012/158260 A1 se refiere a composiciones de catalizador secadas por pulverización que comprenden un complejo de metal de transición y procedimientos de polimerización que lo emplean.

45 Compendio

- La presente descripción proporciona un procedimiento de menor coste para preparar composiciones de catalizador soportadas para la polimerización de olefinas, donde el procedimiento proporciona una forma más rápida de secar grandes volúmenes de la composición de catalizador soportada sin alterar el rendimiento del catalizador. En un aspecto, se proporciona un método para producir la composición de catalizador soportada para la polimerización de olefinas que comprende las etapas de:

- 50 a) formar una suspensión que comprende uno o más soportes porosos en partículas, uno o más compuestos activadores y uno o más compuestos catalizadores en uno o más diluyentes líquidos, en donde la etapa a) se realiza en un tiempo de 5 horas o menos; y
- b) secar por pulverización la suspensión para formar una composición de catalizador soportada;
- 55 en donde la etapa b) se realiza a una velocidad suficiente para producir al menos 200 kg de composición de catalizador

soportada en un tiempo de 5 horas o menos. La etapa de secado por pulverización permite un secado rápido a gran escala de la suspensión formada en la etapa a) para producir la composición de catalizador soportada con un tiempo de procedimiento por lotes más corto en general.

5 La etapa b) puede realizarse a una velocidad suficiente para producir al menos 200 kg de composición de catalizador soportada en un tiempo de 4 horas o menos, o 3 horas o menos.

La formación de la suspensión en la etapa a) puede realizarse en un tiempo de 4 horas o menos, o 3 horas o menos.

La composición de catalizador soportada puede tener un contenido de líquido residual después del secado por pulverización de 10% en peso o menos, o 7% en peso o menos, o 5% en peso o menos, o 4% en peso o menos, o 3% en peso o menos, o 2% en peso o menos.

10 La etapa b) puede realizarse a una velocidad suficiente para producir al menos 400 kg de composición de catalizador soportada, o al menos 500 kg, en un tiempo de 10 horas o menos.

Una ventaja de los métodos descritos en el presente documento es que puede lograrse el secado de la composición de catalizador soportada hasta niveles aceptablemente bajos de diluyente residual en tiempos significativamente más cortos que con los métodos de secado al vacío convencionales.

15 Por ejemplo, una composición de catalizador soportada que tiene un tamaño de lote (contenido de sólidos totales) de aproximadamente 550 kg puede secarse por pulverización a partir de una suspensión de tolueno en aproximadamente 5 horas. Esto puede compararse con aproximadamente 15 horas de tiempo de secado utilizando un secado al vacío convencional.

20 El tiempo necesario para la etapa a) puede ser sustancialmente el mismo que el tiempo necesario para la etapa b). El tiempo necesario para la etapa a) puede ser de hasta 2 horas más del tiempo necesario para la etapa b). El tiempo necesario para la etapa a) puede ser de hasta 1 hora más del tiempo necesario para la etapa b).

Además, y sorprendentemente, las composiciones de catalizador soportadas preparadas mediante los métodos descritos en el presente documento pueden tener actividades equivalentes o superiores en la polimerización de olefinas que las composiciones de catalizador preparadas mediante métodos de secado al vacío convencionales.

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

La suspensión puede secarse por pulverización a una velocidad entre aproximadamente 100 kg/h y 1.000 kg/h, o entre aproximadamente 200 kg/h y aproximadamente 800 kg/h.

30 El soporte poroso en partículas puede comprender un óxido o cloruro en partículas del Grupo 2, 3, 4, 5, 13 y 14. El soporte poroso en partículas puede comprender una sílice en partículas. El soporte poroso en partículas puede deshidratarse a una temperatura elevada.

35 El soporte poroso en partículas puede tener un tamaño medio de partícula en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 500 μm , o de aproximadamente 1 a aproximadamente 200 μm , o de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 μm , o de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 μm .

El uno o más compuestos activadores pueden comprender un compuesto organometálico. El uno o más compuestos activadores pueden comprender un alumoxano o un activador estequiométrico neutro o iónico. El uno o más compuestos activadores pueden comprender metilalumoxano o metilalumoxano modificado.

El diluyente líquido puede comprender un hidrocarburo alifático o aromático. El diluyente líquido puede comprender tolueno.

40 El uno o más compuestos catalizadores pueden comprender un átomo de titanio, circonio o hafnio. La composición de catalizador soportada puede comprender dos o más compuestos catalizadores que comprenden un átomo de titanio, circonio o hafnio.

El compuesto catalizador puede comprender:

(pentametilciclopentadienilo)(propilciclopentadienilo) MX_2 ,

45 (tetrametilciclopentadienilo)(propilciclopentadienilo) MX_2 ,

(tetrametilciclopentadienilo)(butilciclopentadienilo) MX_2 ,

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

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

(n-propilciclopentadienilo)₂MX₂,

(n-butilciclopentadienilo)₂MX₂,

(1-metil, 3-butilciclopentadienilo)₂MX₂,

HN(CH₂CH₂N(2,4,6-Me₃fenilo))₂MX₂,

5 HN(CH₂CH₂N(2,3,4,5,6-Me₅fenilo))₂MX₂,

(propilciclopentadienilo)(tetrametilciclopentadienilo)MX₂,

(butilciclopentadienilo)₂MX₂,

(propilciclopentadienilo)₂MX₂, y mezclas de los mismos,

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

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

Descripción detallada

15 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 compuestos, componentes, composiciones, reactivos, condiciones de reacción, ligandos, compuestos de metales de transición específicos, o similares, como tales, pueden variar, a menos que se especifique lo contrario. También debe entenderse que la terminología utilizada en el presente documento tiene el propósito de describir realizaciones particulares solamente, y no pretende ser limitante.

20 También debe tenerse en cuenta que, como se emplea en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una" y "el o la" incluyen referentes plurales a menos que se especifique lo contrario. Así, por ejemplo, la referencia a "un átomo de halógeno" como en un resto "sustituido con un átomo de halógeno" incluye más de un átomo de halógeno, de tal 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, y similares.

25 Como se emplean en el presente documento, toda referencia a la Tabla Periódica de los Elementos y grupos de la misma es a la NUEVA NOTACIÓN publicada en HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY, decimotercera edición, John Wiley & Sons, Inc., (1997) (reproducido allí con permiso de la IUPAC), a menos que se haga referencia al formulario anterior de la IUPAC señalado con números romanos (que también aparecen en el mismo), o a menos que se indique lo contrario.

30 En el presente documento se describen métodos ventajosos para la preparación de composiciones de catalizador soportadas para la polimerización de olefinas. Los métodos se caracterizan por que utilizan el secado por pulverización como etapa en la preparación del catalizador. Las composiciones de catalizador soportadas pueden prepararse en tiempos mucho más cortos con respecto a los métodos descritos anteriormente, y son capaces de operar en un procedimiento de polimerización de forma continua con buena productividad.

Catalizadores

35 Cualquier catalizador o combinación de catalizadores utilizados para polimerizar olefinas es adecuado para su uso en los métodos de la presente descripción. Lo que sigue es una discusión de diversos catalizadores expuestos con el propósito de explicación y no de limitación.

Definiciones generales

40 Como se emplea en el presente documento, una "composición de catalizador soportada" incluye uno o más compuestos catalizadores utilizados para polimerizar olefinas y al menos un activador o, alternativamente, al menos un cocatalizador y al menos un soporte. La composición de catalizador soportada puede incluir cualquier número adecuado de compuestos catalizadores en cualquier combinación como se describe en el presente documento, así como cualquier activador o cocatalizador en cualquier combinación como se describe en el presente documento. Una "composición de catalizador soportada" también puede contener uno o más componentes adicionales conocidos en la técnica para reducir o eliminar el ensuciamiento del reactor, tales como aditivos de continuidad.

45 Como se emplea en el presente documento, un "compuesto catalizador" puede incluir cualquier compuesto que, cuando se activa, es capaz de catalizar la polimerización u oligomerización de olefinas, en donde el compuesto catalizador comprende al menos un átomo del Grupo 3 a 12 y opcionalmente al menos un grupo saliente unido al mismo.

Catalizadores convencionales

Los catalizadores convencionales son los catalizadores de Ziegler-Natta tradicionales y los catalizadores de cromo de

tipo Phillips bien conocidos en la técnica. Se describen ejemplos de catalizadores de metales de transición de tipo convencional en las patentes de EE.UU. Nos. 4.115.639, 4.077.904, 4.482.687, 4.564.605, 4.721.763, 4.879.359 y 4.960.741. Los compuestos catalizadores de metales de transición de tipo convencional que pueden utilizarse en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, compuestos de metales de transición de los Grupos III a VIII de la

5

Tabla Periódica de los Elementos.

Estos catalizadores de metales de transición de tipo convencional pueden representarse por la fórmula: MR_x , donde M es un metal de los Grupos IIIB a VIII, preferiblemente del Grupo IVB, más preferiblemente titanio; R es un halógeno o un grupo hidrocarbilo; y x es la valencia del metal M. Los ejemplos no limitantes de R pueden incluir alcoxi, fenoxi, bromuro, cloruro y fluoruro. Los catalizadores de metales de transición de tipo convencional donde M es titanio pueden

10

incluir, pero no se limitan a, $TiCl_4$, $TiBr_4$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(OC_4H_9)_3Cl$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$, $TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3$ y $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$.

Los compuestos catalizadores de metales de transición de tipo convencional basados en complejos donadores de electrones de magnesio/titanio que son útiles en la invención se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. Nos. 4.302.565 y 4.302.566. El derivado $MgTiCl_6$ (acetato de etilo)₄ es uno de esos ejemplos. La solicitud de patente

15

20

británica 2.105.355 describe diversos compuestos catalizadores de vanadio de tipo convencional. Los ejemplos no limitantes de compuestos catalizadores de vanadio de tipo convencional incluyen trihaluro de vanadilo, haluros de alcoxi y alcóxidos tales como $VOCl_3$, $VOCl_2(OBu)$, donde Bu = butilo, y $VO(OC_2H_5)_3$; haluros de tetrahaluro de vanadio y alcoxi de vanadio tales como VCl_4 y $VCl_3(OBu)$; acetilacetatos de vanadio y vanadilo y acetatos de cloroacetilo tales como $V(AcAc)_3$ y $VOCl_2(AcAc)$, donde (AcAc) es un acetilacetato. Son ejemplos de compuestos catalizadores

25

de vanadio de tipo convencional $VOCl_3$, VCl_4 y $VOCl_2-OR$, donde R es un radical hidrocarbonado, preferiblemente un radical hidrocarbonado C_1 a C_{10} alifático o aromático tal como etilo, fenilo, isopropilo, butilo, propilo, n-butilo, iso-butilo, butilo terciario, hexilo, ciclohexilo, naftilo, etc., y acetilacetatos de 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 ($Cr(AcAc)_3$), y similares. Se describen ejemplos no limitantes en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. Nos. 3.242.099 y 3.231.550.

Otros compuestos catalizadores más de metales de transición de tipo convencional y sistemas de catalizadores adecuados para su uso en la presente invención se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 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.

30

35

40

Los catalizadores de metales de transición de tipo convencional de la invención también pueden tener la fórmula general $M^tM^uX_2Y_uE$, donde M' es Mg, Mn y/o Ca; t es un número de 0,5 a 2; M'' 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, en solitario o en combinación con oxígeno, -NR₂, -OR, -SR, -COOR, o -OSOOR, donde R es un radical hidrocarbilo, en particular un radical alquilo, arilo, cicloalquilo o arilalquilo, anión acetilacetato en una cantidad que satisface el estado de valencia

45

Cocatalizadores convencionales y otros componentes

de M'; u es un número de 0,5 a 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 fosforoso, y (j) oxiclورو de fósforo. Los ejemplos no limitantes 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, $MgTi_2Cl_{12} \cdot 7C_6H_5CN$, $MgTi_2Cl_{12} \cdot 6C_6H_5COOC_2H_5$, $MgTiCl_6 \cdot 2CH_3COOC_2H_5$, $MgTiCl_6 \cdot 6C_5H_5N$, $MgTiCl_5(OCH_3) \cdot 2CH_3COOC_2H_5$, $MgTiCl_5N(C_6H_5)_2 \cdot 3CH_3COOC_2H_5$, $MgTiBr_2Cl_4 \cdot 2(C_2H_5)O$, $MnTiCl_5 \cdot 4C_2H_5OH$, $Mg_3V_2Cl_{12} \cdot 7CH_3COOC_2H_5$, $MgZrCl_6$ tetrahidrofurano. Otros catalizadores pueden incluir catalizadores catiónicos tales como $AlCl_3$ y otros catalizadores de cobalto y hierro bien conocidos en la técnica.

50

55

Los compuestos catalizadores de metales de transición de tipo convencional descritos en el presente documento pueden activarse con uno o más de los cocatalizadores de tipo convencional descritos a continuación.

Cocatalizadores convencionales y otros componentes

Los compuestos cocatalizadores de tipo convencional para los compuestos catalizadores de metales de transición de tipo convencional anteriores pueden estar representados por la fórmula $M^3M^4_v X^2_c R^3_{b-c}$, en donde M^3 es un metal del Grupo IA, IIA, IIIB y IIIB de la Tabla Periódica de los Elementos; M^4 es un metal del Grupo IA de la Tabla Periódica de los Elementos; v es un número de 0 a 1; cada X^2 es cualquier halógeno; c es un número de 0 a 3; cada R^3 es un radical hidrocarbonado monovalente o hidrógeno; b es un número de 1 a 4; y en donde b menos c es al menos 1. Otros compuestos cocatalizadores organometálicos de tipo convencional para los catalizadores de metales de transición de tipo convencional anteriores tienen la fórmula $M^3R^3_k$, donde M^3 es un metal del Grupo IA, IIA, IIIB o IIIB, tales como litio, sodio, berilio, bario, boro, aluminio, zinc, cadmio y galio; k es igual a 1, 2 o 3 dependiendo de la valencia de M^3 , cuya valencia a su vez depende normalmente del Grupo particular al que pertenece M^3 ; y cada R^3 puede ser cualquier radical hidrocarbonado monovalente.

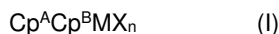
Los ejemplos de compuestos cocatalizadores organometálicos de tipo convencional de los Grupos IA, IIA y IIIB útiles con los compuestos catalizadores de tipo convencional descritos anteriormente incluyen, pero no se limitan a, metil-litio, butil-litio, dihexilmercurio, butilmagnesio, dietilcadmio, bencilpotasio, dietilzinc, tri-n-butilaluminio,

diisobutiletillboro, dietilcadmio, di-n-butilzinc y tri-n-amilboro y, en particular, los alquilos de aluminio, tales como trihexilaluminio, trietilaluminio, trimetilaluminio y tri-isobutilaluminio. Otros compuestos cocatalizadores de tipo convencional pueden incluir mono-organohaluros e hidruros de metales del Grupo IIA y mono- o di-organohaluros e hidruros de metales del Grupo IHA. Los ejemplos no limitantes de tales compuestos cocatalizadores 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 butilzinc, hidruro de dicloroboro, hidruro de di-bromo-aluminio e hidruro de bromocadmio. Los compuestos de cocatalizadores organometálicos de tipo convencional son conocidos por los expertos en la técnica, y puede encontrarse una discusión más completa de estos compuestos en las patentes de EE.UU. Nos. 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 "sándwich completo" (es decir, al menos dos ligandos) que tienen uno o más ligandos Cp (ciclopentadienilo) y ligandos isolobales a ciclopentadienilo unidos al menos a un átomo de metal del Grupo 3 al Grupo 12, y uno o más grupos salientes unidos al al menos un átomo de metal. En lo sucesivo, estos compuestos se denominarán "metaloceno(s)" o "compuesto(s) catalizador(es) de metaloceno".

El uno o más compuestos catalizadores de metaloceno pueden estar representados por la fórmula (I):



El átomo metálico "M" del compuesto catalizador de metaloceno, como se describe a lo largo de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, puede seleccionarse del grupo que consiste en átomos de los Grupos 3 a 12 y átomos del Grupo de los lantánidos; seleccionarse del grupo que consiste en átomos de los Grupos 4, 5 y 6; átomos de Ti, Zr, 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 forman al menos un enlace químico con el átomo metálico M para formar el "compuesto catalizador de metaloceno". Los ligandos Cp son distintos de los grupos salientes unidos al compuesto catalizador en que no son muy susceptibles a reacciones de sustitución/abstracción.

M es como se describió anteriormente; cada X está unido químicamente a M; cada grupo Cp está unido químicamente a M; y n es 0 o un número entero de 1 a 4, o 1 o 2.

Los ligandos representados por Cp^A y Cp^B en la fórmula (I) pueden ser los mismos o diferentes ligandos ciclopentadienilo o ligandos isolobales a ciclopentadienilo, cualquiera o ambos de los cuales pueden contener heteroátomos y cualquiera o ambos de los cuales pueden estar sustituidos por un grupo R. 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. Los ejemplos no limitantes de grupos sustituyentes R utilizados en la estructura (I) incluyen radicales de 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, alcoxis, alcoxis inferiores, ariloxis, hidroxilos, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, tioxis, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alcarilos, alcarilenos, haluros, haloalquilos, haloalquenilos, haloalquinilos, heteroalquilos, heterociclos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomos, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxycarbonilos, ariloxycarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquil-carbamoilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos y combinaciones de los mismos.

Ejemplos no limitantes más particulares de sustituyentes de alquilo R asociados con la fórmula (i) incluyen grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo, fenilo, metilfenilo y terc-butilfenilo y similares, incluidos todos sus isómeros, por ejemplo, butilo terciario, isopropilo y similares. Otros posibles radicales 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, metildietilsililo y similares; y radicales organometaloides sustituidos con halocarbilo que incluyen tris(trifluorometil)sililo, metilbis(difluorometil)sililo, bromometildimetilgermilo y similares; y radicales de boro disustituidos que incluyen dimetilboro, por ejemplo; y radicales del Grupo 15 disustituidos que incluyen dimetilamina, dimetilfosfina, difenilamina, metilfenilfosfina, radicales del Grupo 16 que incluyen metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, metilsulfuro y etilsulfuro. Otros sustituyentes R incluyen olefinas tales como, pero no limitadas a, sustituyentes olefínicamente insaturados que incluyen ligandos terminados en vinilo, por ejemplo, 3-butenilo, 2-propenilo, 5-hexenilo y similares. Dos grupos R adyacentes, cuando están presentes, pueden unirse para formar una estructura de anillo que tiene de 3 a 30 átomos seleccionados del grupo que consiste en carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo, silicio, germanio, aluminio, boro y combinaciones de los mismos. Además, un grupo sustituyente R tal como 1-butanilo puede formar una asociación de enlace con el elemento M.

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

El compuesto y/o componente catalizador de metaloceno puede incluir aquellos de fórmula (I) donde Cp^A y Cp^B están puenteados entre sí por al menos un grupo puente, (A), de tal modo que la estructura está representada por la fórmula (II):



Estos compuestos puenteados representados por la fórmula (II) se conocen como "metalocenos puenteados". Cp^A, Cp^B, M, X y n son como se definieron anteriormente para la fórmula (I); y en donde cada ligando Cp está unido químicamente a M, y (A) está unido químicamente a cada Cp. Los ejemplos no limitantes 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 divalentes sustituidos, heteroalquinilos divalentes, alcoxis divalentes, alcoxis inferiores divalentes, ariloxis divalentes, alquiltios divalentes, alquiltios inferiores divalentes, ariltios divalentes, arilos divalentes, arilos sustituidos divalentes, 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 inferiores divalentes, hidrocarbilos sustituidos divalentes, heterohidrocarbilos divalentes, sililos divalentes, borilos divalentes, fosfinos divalentes, fosfinas divalentes, aminos divalentes, aminas divalentes, éteres divalentes, tioéteres divalentes. Ejemplos adicionales no limitantes del grupo puente A incluyen grupos hidrocarbonados divalentes que contienen al menos un átomo del Grupo 13 a 16, tales como, pero no limitados a, 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 estar sustituido con alquilo C₁ a C₁₂ o arilo para satisfacer la valencia neutra. El grupo puente (A) también puede contener grupos sustituidos R como se definió anteriormente para la fórmula (I), que incluyen radicales halógeno y hierro. Ejemplos no limitantes más particulares de grupo puente (A) están representados por alquilenos C₁ a C₆, alquilenos C₁ a C₆ sustituidos, oxígeno, azufre, R'₂C=, R'₂Si=, -Si(R')₂Si(R')₂-, R'₂Ge=, R'P= (en donde "=" representa dos enlaces químicos), 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 un sistema de anillos. El compuesto catalizador de metaloceno puenteado de fórmula (II) puede tener dos o más grupos puente (A).

Otros ejemplos no limitantes de 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, dicitohexilsililfenilfenilsililo, ciclohexilsililfenilfenilsililo, t-butilciclohexilsililo, di(t-butilfenil)sililo, di(p-tolil)sililo y los restos correspondientes en donde el átomo de Si está reemplazado por un átomo de Ge o C; dimetilsililo, dietilsililo, dimetilgermilo y dietilgermilo.

El grupo puente (A) también puede ser cíclico, comprendiendo, por ejemplo, 4 a 10, 5 a 7 miembros de anillo. Los miembros de anillo pueden seleccionarse de los elementos mencionados anteriormente, de uno o más de B, C, Si, Ge, N y O. Ejemplos no limitantes de estructuras de anillo que pueden estar presentes como resto puente o como parte del resto puente son ciclobutilideno, ciclopentilideno, ciclohexilideno, cicloheptilideno, ciclooctilideno y los anillos correspondientes donde uno o dos átomos de carbono están reemplazados por al menos uno de Si, Ge, N y O, en particular, Si y Ge. La disposición de enlace entre el anillo y los grupos Cp puede ser cis, trans o una combinación.

Los grupos puente (A) cíclicos pueden estar saturados o insaturados y/o llevar uno o más sustituyentes y/o estar condensados con una o más de otras estructuras de anillo. Si están presentes, el uno o más sustituyentes pueden seleccionarse del grupo que consiste en hidrocarbilo (p.ej., alquilo, tal como metilo) y halógeno (p.ej., F, Cl). El uno o más grupos Cp a los que pueden estar condensados opcionalmente los restos puente cíclicos anteriores pueden estar saturados o insaturados, y se seleccionan del grupo que consiste en los 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) tales como, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo y fenilo. Además, estas estructuras de anillo pueden estar ellas mismas condensadas, tal como, por ejemplo, en el caso de un grupo naftilo. Además, estas estructuras de anillo (opcionalmente condensadas) pueden llevar uno o más sustituyentes. Ejemplos ilustrativos no limitantes de estos sustituyentes son grupos hidrocarbilo (particularmente alquilo) y átomos de halógeno.

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

Los compuestos catalizadores de metalloceno pueden incluir compuestos de metalloceno mono-ligando (p.ej., componentes de catalizador de monociclopentadienilo) tal como se describe en la solicitud de patente internacional WO 93/08221 por ejemplo.

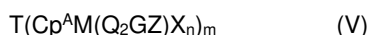
El al menos un compuesto catalizador de metalloceno puede ser un metalloceno de "medio sándwich" sin puente representado por la fórmula (IV): Cp^AMQ_qX_n (IV), en donde Cp^A se define como para los grupos Cp en (I) y es un ligando que está unido a M; cada Q está unido independientemente a M; Q también está unido a Cp^A; X es un grupo saliente como se describió anteriormente en (I); n varía de 0 a 3, o es 1 o 2; q varía de 0 a 3, o es 1 o 2. Cp^A puede seleccionarse del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo, versión sustituida de los mismos y combinaciones de los mismos.

En la fórmula (IV), Q se selecciona del grupo que consiste en ROO-, RO-, R(O)-, -NR-, -CR₂-, -S-, -NR₂-, -CR₃-, -SR-, -SiR₃-, -PR₂-, -H, y grupos arilo sustituidos y no sustituidos, 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, alcoxis, alcoxis inferiores, ariloxis, hidroxilos, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, tioxis, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alcarilos, alcarilenos, haluros, haloalquilos, haloalquenilos, haloalquinilos, heteroalquilos, heterociclos, heteroalquilos, grupos que contienen heteroátomos, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxicarbonilos, ariloxicarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquilcarbamoilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos y combinaciones de los mismos. R puede seleccionarse de alquilos C₁ a C₆, arilos C₆ a C₁₂, alquilaminas C₁ a C₆, alquilarilaminas C₆ a C₁₂, alcoxis C₁ a C₆ y ariloxis C₆ a C₁₂. Los ejemplos no limitantes de Q incluyen carbamatos C₁ a C₁₂, carboxilatos C₁ a C₁₂ (p.ej., pivalato), alilos C₂ a C₂₀ y restos heteroalilo C₂ a C₂₀.

Descrito de otra manera, los metallocenos de "medio sándwich" anteriores pueden describirse como en la fórmula (II), tal como se describe en, por ejemplo, la patente de EE.UU. 6.069.213:



o



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

Q₂GZ forma una unidad de ligando polidentado (p.ej., pivalato), en donde al menos uno de los grupos Q forma un enlace con M, y se define de manera que cada Q se selecciona independientemente del grupo que consiste en -O-, -NR-, -CR₂- y -S-; G es carbono o silicio; y Z se selecciona del grupo que consiste en R, -OR, -NR₂, -CR₃, -SR, -SiR₃, -PR₂ e hidruro, a condición de que cuando Q es -NR-, entonces Z se selecciona del grupo que consiste en -OR, -NR₂, -SR, -SiR₃, -PR₂; y a condición de que Z satisfaga la valencia neutra para Q; 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, alquenilos, alquenilos inferiores, alquenilos sustituidos, heteroalquenilos, alquinilos, alquinilos inferiores, alquinilos sustituidos, heteroalquinilos, alcoxis, alcoxis inferiores, ariloxis, hidroxilos, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, tioxis, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alcarilos, alcarilenos, haluros, haloalquilos, haloalquenilos, haloalquinilos, heteroalquilos, heterociclos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomos, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxicarbonilos, ariloxicarbonilos, carbamoilos, de alquil- y dialquilcarbamoilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos y combinaciones de los mismos. R puede seleccionarse del grupo que consiste en grupos C₁ a C₁₀ que contienen heteroátomos, alquilos C₁ a C₁₀, arilos C₆ a C₁₂, alquilarilos C₆ a C₁₂, alcoxis C₁ a C₁₀ y ariloxis C₆ a C₁₂;

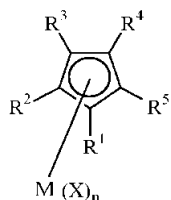
n puede ser 1 o 2;

T es un grupo puente seleccionado del grupo que consiste en alquilenos C₁ a C₁₀, arilenos C₆ a C₁₂ y grupos C₁ a C₁₀ que contienen heteroátomos, y grupos heterocíclicos C₆ a C₁₂; en donde cada grupo T forma un puente entre grupos

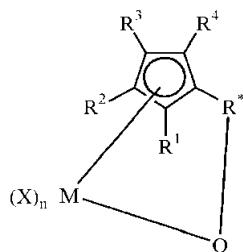
"Cp^AM(Q₂GZ)X_n" adyacentes, y está unido químicamente a los grupos Cp^A;

m puede ser un número entero de 1 a 7; o m puede ser un número entero de 2 a 6.

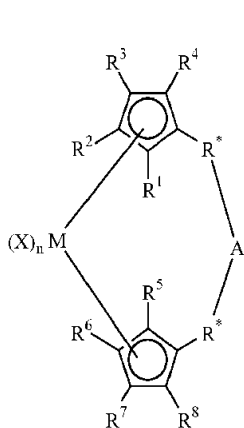
El compuesto catalizador de metalloceno puede describirse más particularmente en las estructuras (VIa), (VIb), (VIc), (VI d), (VIe) y (VI f):



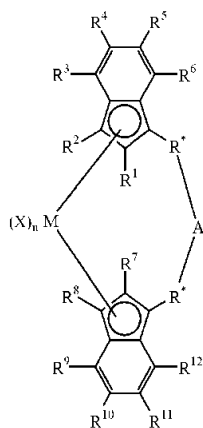
5 (VIa-i)



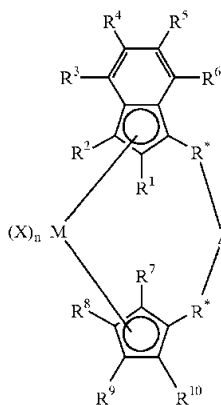
(VIa-ii)



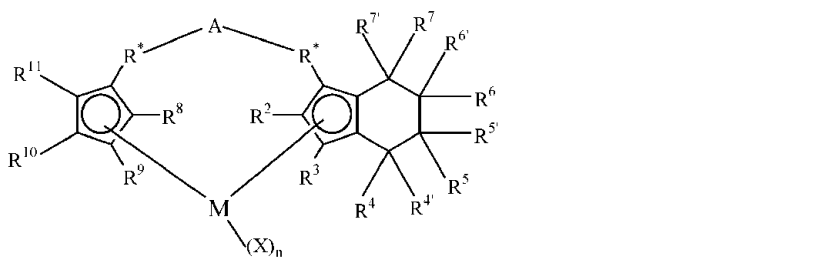
(VIb)



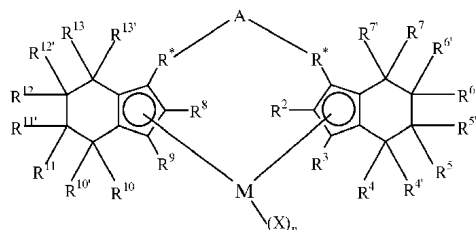
(VIc)



(VI d)



(VIe)



(VI f)

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, alquenos, alquenos inferiores, alquenos sustituidos, heteroalquenos, alquenos, alquenos inferiores, alquenos sustituidos, heteroalquenos, alcoxis, alcoxis inferiores, ariloxis, hidroxilos, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, tioxis, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alcarilos, alcarilenos, haluros, haloalquilos, haloalquenos, haloalquenos, heteroalquilos, heterociclos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomos, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminos, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltios, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxycarbonilos, ariloxycarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquilcarbamoilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos, alquilenos, arilos, arilenos, alcoxis, ariloxis, aminos, arilaminas (p.ej., piridilo) alquilaminas, fosfinas, alquilfosfinas, alquilos sustituidos, arilos sustituidos, alcoxis sustituidos, ariloxis sustituidos, aminos sustituidas, alquilaminas sustituidas, fosfinas sustituidas, alquilfosfinas sustituidas, carbamatos, heteroalilos, carboxilatos (ejemplos no limitantes de carbamatos y carboxilatos adecuados incluyen acetato de trimetilo, acetato de trimetilo, acetato de metilo, p-toluato, benzoato, dietilcarbamato y dimetilcarbamato), alquilos fluorados, arilos fluorados y alquilcarboxilatos fluorados; en donde los grupos saturados que definen Q pueden comprender de 1 a 20 átomos de carbono; y en donde los grupos aromáticos pueden comprender de 5 a 20 átomos de carbono; en donde R* puede seleccionarse de alquilos divalentes, alquilos inferiores divalentes, alquenos sustituidos divalentes, heteroalquenos divalentes, alquenos divalentes, alquenos inferiores divalentes, alquenos sustituidos divalentes, heteroalquenos divalentes, alquenos divalentes, alquenos inferiores divalentes, alquenos sustituidos divalentes, heteroalquenos divalentes, alcoxis divalentes, alcoxis inferiores divalentes, ariloxis divalentes, alquiltios divalentes, alquiltios inferiores divalentes, ariltios divalentes, arilos divalentes, arilos sustituidos divalentes, heteroarilos divalentes, aralquilos divalentes, aralquilenos divalentes, alcarilos divalentes, alcarilenos divalentes, haloalquilos divalentes, haloalquenos divalentes, haloalquenos divalentes, heteroalquilos divalentes, heterociclos divalentes, heteroarilos divalentes, grupos que contienen heteroátomos divalentes, hidrocarbilos divalentes, hidrocarbilos inferiores divalentes, hidrocarbilos sustituidos divalentes, heterohidrocarbilos divalentes, sililos divalentes, borilos divalentes, fosfinos divalentes, fosfinas divalentes, aminos divalentes, aminos divalentes, éteres divalentes, tioéteres divalentes. Además, R* puede ser del grupo de los hidrocarbilenos divalentes e hidrocarbilenos que contienen heteroátomos, seleccionados del grupo que consiste en alquilenos, alquilenos sustituidos e hidrocarbilenos que contienen heteroátomos, seleccionados del grupo que consiste en alquilenos C₁ a C₁₂, alquilenos C₁ a C₁₂ sustituidos e hidrocarbilenos C₁ a C₁₂ que contienen heteroátomos, o seleccionados del grupo que consiste en alquilenos C₁ a C₄. Ambos grupos R* pueden ser idénticos en las estructuras (Vlf).

A es como se describió anteriormente para (A) en la estructura (II), y más particularmente, seleccionado del grupo que consiste en un enlace químico, -O-, -S-, -SO₂-, -NR-, =SiR₂, =GeR₂, =SnR₂, -R₂SiR₂-, RP=, alquilenos C₁ a C₁₂, alquilenos C₁ a C₁₂ sustituidos, hidrocarburos cíclicos C₄ a C₁₂ divalentes y grupos arilo sustituidos y no sustituidos; o seleccionado del grupo que consiste en hidrocarburos cíclicos C₅ a C₈, -CH₂CH₂-, =CR₂ y =SiR₂; en donde R se selecciona del grupo que consiste en alquilos, cicloalquilos, arilos, alcoxis, fluoroalquilos e hidrocarburos que contienen heteroátomos; R se selecciona del grupo que consiste en alquilos C₁ a C₆, fenilos sustituidos, fenilo y alcoxis C₁ a C₆; o R se selecciona del grupo que consiste en metoxi, metilo, fenoxi y fenilo; o A puede estar ausente, en cuyo caso cada R* se define como para R¹-R¹³; cada X es como se describió anteriormente en (I); n es un número entero de 0 a 4, o de 1 a 3, o de 1 o 2; y R¹ a R¹³ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en radicales de hidrógeno, hidrocarbilos, hidrocarbilos inferiores, hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbilos, alquilos, alquilos inferiores, alquilos sustituidos, heteroalquilos, alquenos, alquenos inferiores, alquenos sustituidos, heteroalquenos, alquenos, alquenos inferiores, alquenos sustituidos, heteroalquenos, alcoxis, alcoxis inferiores, ariloxis, hidroxilos, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, tioxis, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alcarilos, alcarilenos, haluros, haloalquilos, haloalquenos, haloalquenos, heteroalquilos, heterociclos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomos, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminos, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltios, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxycarbonilos, ariloxycarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquilcarbamoilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos. R¹ a R¹³ también pueden seleccionarse independientemente de alquilos C₁ a C₁₂, alquenos C₂ a C₁₂, arilos C₆ a C₁₂, alquilarilos C₇ a C₂₀, alcoxis C₁ a C₁₂, fluoroalquilos C₁ a C₁₂, fluoroarilos C₆ a C₁₂ e hidrocarburos C₁ a C₁₂ que contienen heteroátomos y derivados sustituidos de los mismos; seleccionarse del grupo que consiste en radical hidrógeno, radical flúor, radical cloro, radical bromo, alquilos C₁ a C₆, alquenos C₂ a C₆, alquilarilos C₇ a C₁₈, fluoroalquilos C₁ a C₆, fluoroalquenos C₂ a C₆, fluoroalquilarilos C₇ a C₁₈; o radical hidrógeno, radical flúor, radical cloro, grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, butilo terciario, hexilo, fenilo, 2,6-dimetilfenilo y 4-butilfenilo terciario; en donde los grupos R adyacentes pueden formar un anillo, ya sea saturado, parcialmente saturado o completamente saturado.

La estructura del componente catalizador de metaloceno representado por (VIa) puede adoptar muchas formas, tal como se describe en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 5.026.798, 5.703.187 y 5.747.406, incluyendo una estructura dímera u oligomérica, tal como se describe en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 5.026.798 y 6.069.213.

Para el metaloceno representado en (VIId), R¹ y R² forman un sistema de anillos de carbono conjugado de 6 miembros que puede estar sustituido o no.

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

Como se emplea en el presente documento, un compuesto catalizador de metaloceno sustituido asimétricamente, con puente, único, que tiene un isómero racémico y/o meso no constituye, por sí mismo, al menos dos compuestos catalizadores de metaloceno con puente diferentes.

El "compuesto catalizador de metaloceno" puede comprender cualquier combinación de las características descritas anteriormente.

Los compuestos y catalizadores de metaloceno son conocidos en la técnica, y puede utilizarse uno cualquiera o más del presente documento. Los metalocenos adecuados incluyen, pero no se limitan a, todos los metalocenos descritos y referenciados en las patentes de EE.UU. citadas anteriormente, así como los descritos y referenciados en las patentes de EE.UU. 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 solicitud de patente de EE.UU. con número de publicación 2007/0055028 y las solicitudes PCT publicadas Nos. WO 97/22635, WO 00/699/22, WO 01/30860, WO 01/30861, WO 02/46246, WO 02/50088, WO 04/026921 y WO 06/019494. Los catalizadores adicionales adecuados para su uso en el presente documento incluyen los referenciados en las patentes de EE.UU. Nos. 6.309.997, 6.265.338, la solicitud de patente de EE.UU. con número de publicación 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 soportada puede incluir uno o catalizadores de metaloceno como se describe 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 catalizadores "que contienen el Grupo 15" pueden incluir complejos de átomos de metales del Grupo 3 a 12, en donde el átomo de metal tiene una coordinación de 2 a 8, y el resto o restos coordinantes incluyen al menos dos átomos del Grupo 15, y hasta cuatro átomos del Grupo 15. El componente de catalizador que contiene el Grupo 15 puede ser un complejo de un metal del Grupo 4 y de uno a cuatro ligandos, de tal modo que el metal del Grupo 4 tiene una coordinación de al menos 2, incluyendo el resto o restos coordinantes al menos dos nitrógenos. Se describen compuestos representativos que contienen el Grupo 15, por ejemplo, en la solicitud de patente internacional WO 99/01460, el documento EP A1 0 893 454, las patentes de EE.UU. Nos. 5.318.935, 5.889.128, 6.333.389 B2 y 6.271.325 B1.

Los componentes de catalizador que contienen el Grupo 15 pueden incluir complejos de imino-fenol del Grupo 4, complejos de bis(amida) del Grupo 4 y complejos de piridil-amida del Grupo 4 que son activos para la polimerización de olefinas en cualquier grado.

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

El componente de 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 el presente documento con uno o más activadores o métodos de activación descritos a continuación.

Se contempla además que puedan combinarse otros catalizadores con los compuestos catalizadores de metaloceno descritos en el presente documento. Por ejemplo, véanse las patentes de EE.UU. Nos. 4.937.299, 4.935.474, 5.281.679, 5.359.015, 5.470.811 y 5.719.241.

Además, pueden utilizarse uno o más compuestos catalizadores de metaloceno o sistemas catalizadores en combinación con uno o más compuestos catalizadores o sistemas catalizadores de tipo convencional. Se describen ejemplos no limitantes de catalizadores mixtos y sistemas catalíticos en las patentes de EE.UU. Nos. 4.159.965, 4.325.837, 4.701.432, 5.124.418, 5.077.255, 5.183.867, 5.391.660, 5.395.810, 5.691.264, 5.723.399 y 5.767.031, y la publicación PCT WO 96/23010, publicada el 1 de agosto de 1996.

Se contempla además que dos o más catalizadores de metales de transición de tipo convencional puedan combinarse con uno o más cocatalizadores de tipo convencional. Se describen ejemplos no limitantes de catalizadores mixtos de metales de transición de tipo convencional, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. Nos. 4.154.701, 4.210.559, 4.263.422, 4.672.096, 4.918.038, 5.198.400, 5.237.025, 5.408.015 y 5.420.090.

Activadores y métodos de activación para compuestos catalizadores

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

Además, el activador puede ser una base de Lewis, tal como, por ejemplo, éter dietílico, éter dimetílico, etanol o

metanol. Otros activadores que pueden utilizarse incluyen los descritos en la solicitud de patente internacional WO 98/07515 tales como fluoroaluminato de tris(2,2',2"-nonafluorobifenilo).

Pueden utilizarse combinaciones de activadores. Por ejemplo, pueden utilizarse alumoxanos y activadores ionizantes en combinaciones, véanse por ejemplo, los documentos EP-B1 0 573 120, WO 94/07928 y WO 95/14044, y las patentes de EE.UU. Nos. 5.153.157 y 5.453.410. La solicitud de patente internacional WO 98/09996 describe la activación de compuestos catalizadores de metaloceno con percloratos, peryodatos y yodatos, incluidos sus hidratos. Las solicitudes de patente internacional WO 98/30602 y WO 98/30603 describen el uso de (2,2'-bisfenil-ditrimetilsilicato) de litio.4THF como un activador para un compuesto catalizador de metaloceno. La solicitud de patente internacional WO 99/18135 describe el uso de activadores de organo-boro-aluminio. El documento EP-B1-0 781 299 describe el uso de una sal de sililio en combinación con un anión compatible no coordinante. La solicitud de patente internacional WO 2007/024773 sugiere el uso de activadores-soportes que pueden comprender un óxido sólido tratado químicamente, un mineral de arcilla, un mineral de silicato o cualquier combinación de los mismos. Además, métodos de activación tales como el uso de radiación (véase el documento EP-B1-0 615 981), oxidación electroquímica y similares también se contemplan como métodos de activación con el fin de convertir el compuesto catalizador de metaloceno neutro o precursor en un catión de metaloceno capaz de polimerizar olefinas. Se describen otros activadores o métodos para activar un compuesto catalizador de metaloceno en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. Nos. 5.849.852, 5.859.653 y 5.869.723, y el documento PCT WO 98/32775.

También pueden utilizarse alumoxanos 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 abstraible es un haluro. También pueden utilizarse mezclas de diferentes alumoxanos y alumoxanos modificados. Para obtener más descripciones, véanse las patentes de EE.UU. Nos. 4.665.208, 4.952.540, 5.041.584, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031 y los documentos EP 0 561 476 A1, EP 0 279 586 B1, EP 0 516 476 A, EP 0 594 218 A1 y WO 94/10180.

Los alumoxanos pueden producirse mediante la hidrólisis del compuesto de trialquilaluminio respectivo. El MMAO puede producirse mediante la hidrólisis de trimetilaluminio y un trialquilaluminio superior, tal como triisobutilaluminio. Los MMAO son generalmente más solubles en disolventes alifáticos y más estables durante el almacenamiento. Existe una variedad de métodos para preparar alumoxano y alumoxanos modificados, ejemplos no limitantes de los cuales se describen en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. Nos. 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, 5.856.256 y 5.939.346, y las publicaciones europeas EP-A-0 561 476, EP-B1-0 279 586, EP-A-0 594-218 y EP-B1-0 586 665, las solicitudes de patente internacional WO 94/10180 y WO 99/15534. Puede utilizarse un metilalumoxano visualmente transparente. Puede filtrarse un alumoxano turbio o gelificado para producir una disolución transparente, o puede decantarse el alumoxano transparente a partir de la disolución turbia. Otro alumoxano es un cocatalizador de metilalumoxano modificado (MMAO) tipo 3A (disponible en el mercado en Akzo Chemicals, Inc. bajo el nombre comercial Modified Methylalumoxane type 3A, descrito en la patente de EE.UU. Nº 5.041.584).

También puede utilizarse un activador ionizante o estequiométrico, neutro o iónico, tal como tetraquis(pentafluorofenil)boro de tri(n-butil)amonio, un precursor de metaloide de trisperfluorofenilboro o un precursor de metaloide de trisperfluoronaftilboro, aniones heteroborano polihalogenados (véase, por ejemplo, la solicitud de patente internacional WO 98/43983), ácido bórico (véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. Nº 5.942.459) o combinaciones de los mismos. Los activadores neutros o iónicos pueden utilizarse en solitario 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, halógenos, alquilo sustituidos, arilos, haluros de arilo, alcoxi y haluros. Los tres grupos sustituyentes pueden seleccionarse independientemente del grupo de halógeno, compuestos de arilos, alquilo y alqueno mono o multicíclicos (incluidos los sustituidos con halos) y mezclas de los mismos; o grupos alqueno que tienen 1 a 20 átomos de carbono, grupos alquilo que tienen 1 a 20 átomos de carbono, grupos alcoxi que tienen 1 a 20 átomos de carbono y grupos arilo que tienen 3 a 20 átomos de carbono (incluidos arilos sustituidos). Alternativamente, los tres grupos son alquilo que tienen 1 a 4 grupos de carbono, fenilo, naftilo o mezclas de los mismos. Los tres grupos pueden ser grupos arilo halogenados, por ejemplo fluorados. En otros ejemplos ilustrativos más, el activador estequiométrico neutro es trisperfluorofenilboro o trisperfluoronaftilboro.

Los compuestos activadores estequiométricos iónicos pueden contener un protón activo, o algún otro catión asociado con, pero no coordinado con, o solo débilmente coordinado con, el ion restante del compuesto ionizante. Tales 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 de EE.UU. Nos. 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197, 5.241.025, 5.384.299 y 5.502.124.

Soportes

5 Los compuestos catalizadores descritos anteriormente pueden combinarse con uno o más soportes utilizando uno de los métodos de soporte bien conocidos en la técnica o como se describe a continuación. Por ejemplo, en el catalizador, el compuesto puede utilizarse en una forma soportada, tal como, depositado sobre, puesto en contacto con o incorporado dentro, adsorbido o absorbido en o sobre el soporte.

Como se emplea en el presente documento, el término "soporte" se refiere a compuestos que comprenden óxidos y cloruros de los Grupos 2, 3, 4, 5, 13 y 14. Los soportes adecuados incluyen, por ejemplo, sílice, magnesia, titania, zirconia, montmorillonita, filosilicato, alúmina, sílice-alúmina, sílice-cromo, sílice-titania, cloruro de magnesio, grafito, magnesia, titania, zirconia, montmorillonita, filosilicato y similares.

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

El soporte tiene un tamaño de poro medio en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 1.000 Å , o aproximadamente 50 a aproximadamente 500 Å , o 75 a aproximadamente 350 Å .

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

El soporte tiene un volumen de poro en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0 cm^3/g , o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,5 cm^3/g , o de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3,0 cm^3/g .

20 El soporte, tal como un óxido inorgánico, tiene un área de superficie en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 700 m^2/g , un volumen de poro en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0 cm^3/g , y un tamaño medio de partícula en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 500 μm . Alternativamente, el soporte puede tener un área de superficie en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 m^2/g , un volumen de poro de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,5 cm^3/g , y un tamaño medio de partícula de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 μm . El área de superficie del soporte también puede estar en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 m^2/g , un volumen de poro de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3,0 cm^3/g y un tamaño medio de partícula de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 μm .

30 Los compuestos catalizadores pueden estar soportados sobre el mismo soporte o sobre soportes independientes junto con un activador, o el activador puede utilizarse en una forma no soportada, o puede depositarse sobre un soporte diferente del compuesto catalítico soportado.

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

Composiciones de catalizador compatibles y métodos de preparación

40 Las composiciones de catalizador soportadas descritas en el presente documento pueden comprender un soporte poroso en partículas como se describió anteriormente en el presente documento, uno o más compuestos catalizadores como se describieron anteriormente y uno o más compuestos activadores como se describieron anteriormente.

El uno o más compuestos catalizadores pueden comprender un átomo de titanio, circonio o hafnio. El compuesto catalizador puede comprender:

(pentametilciclopentadienilo)(propilciclopentadienilo) MX_2 ,

(tetrametilciclopentadienilo)(propilciclopentadienilo) MX_2 ,

45 (tetrametilciclopentadienilo)(butilciclopentadienilo) MX_2 ,

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

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

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

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

50 (1-metil, 3-butilciclopentadienilo) $_2\text{MX}_2$,

$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(2,4,6\text{-Me}_3\text{fenilo}))_2\text{MX}_2$,

$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(2,3,4,5,6\text{-Me}_5\text{fenilo}))_2\text{MX}_2$,

(propilciclopentadienilo)(tetrametilciclopentadienilo) MX_2 ,

(butilciclopentadienilo) MX_2 ,

5 (propilciclopentadienilo) MX_2 , y mezclas de los mismos,

en donde M es Zr o Hf, y X se selecciona de F, Cl, Br, I, Me, bencilo, CH_2SiMe_3 , y alquilos o alquenos C_1 a C_5 .

La composición de catalizador soportada puede comprender dos o más compuestos catalizadores que comprenden un átomo de titanio, circonio o hafnio. Los dos o más compuestos catalizadores pueden comprender uno o más compuestos de metaloceno y uno o más compuestos metálicos que contienen el Grupo 15. El compuesto de

10 metaloceno puede comprender

(pentametilciclopentadienilo)(propilciclopentadienilo) MX_2 ,

(tetrametilciclopentadienilo)(propilciclopentadienilo) MX_2 ,

(tetrametilciclopentadienilo)(butilciclopentadienilo) MX_2 ,

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

15 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{tetrahidroindenilo})_2\text{MX}_2$,

(n-propilciclopentadienilo) MX_2 ,

(n-butilciclopentadienilo) MX_2 ,

(1-metil, 3-butilciclopentadienilo) MX_2 ,

(propilciclopentadienilo)(tetrametilciclopentadienilo) MX_2 ,

20 (butilciclopentadienilo) MX_2 ,

(propilciclopentadienilo) MX_2 , y mezclas de los mismos,

en donde M es Zr o Hf, y X se selecciona de F, Cl, Br, I, Me, bencilo, CH_2SiMe_3 , y alquilos o alquenos C_1 a C_5 .

El compuesto que contiene metal del Grupo 15 puede comprender

$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(2,4,6\text{-Me}_3\text{fenilo}))_2\text{MX}_2$ o

25 $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(2,3,4,5,6\text{-Me}_5\text{fenilo}))_2\text{MX}_2$, en donde M es Zr o Hf, y X se selecciona de F, Cl, Br, I, Me, bencilo, CH_2SiMe_3 , y alquilos o alquenos C_1 a C_5 .

La composición de catalizador soportada puede comprender dos compuestos catalizadores seleccionados de:

(pentametilciclopentadienilo)(propilciclopentadienilo) MX_2 ,

(tetrametilciclopentadienilo)(propilciclopentadienilo) MX_2 ,

30 (tetrametilciclopentadienilo)(butilciclopentadienilo) MX_2 ,

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

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

(n-propilciclopentadienilo) MX_2 ,

(n-butilciclopentadienilo) MX_2 ,

35 (1-metil, 3-butilciclopentadienilo) MX_2 ,

(propilciclopentadienilo)(tetrametilciclopentadienilo) MX_2 ,

(butilciclopentadienilo) MX_2 o

(propilciclopentadienilo) MX_2 , y

$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(2,4,6\text{-Me}_3\text{fenilo}))_2\text{MX}_2$ o

$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(2,3,4,5,6\text{-Me}_5\text{fenilo}))_2\text{MX}_2$,

en donde M es Zr o Hf, y X se selecciona del grupo que consiste en F, Cl, Br, I, Me, bencilo, CH_2SiMe_3 y alquilos o alqueniilos C1 a C5.

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

10 La composición de catalizador soportada puede comprender una sílice porosa en partículas, metilalumoxano, uno o más compuestos catalizadores como se describió anteriormente y un contenido de tolueno de 7% o menos, o 6% o menos, o 5% o menos, o 4% o menos, o 3% o menos en base al peso total de la composición de catalizador soportada.

Los métodos para preparar las composiciones catalizadoras soportadas pueden implicar formar una suspensión de uno o más soportes porosos en partículas, uno o más compuestos catalizadores y uno o más compuestos activadores en uno o más diluyentes líquidos, y luego secar por pulverización la suspensión. La suspensión se puede formar combinando, mezclando, modificando o similares.

- 15 La composición de catalizador soportada puede formarse combinando uno o más compuestos catalizadores con uno o más compuestos activadores y luego combinando la mezcla resultante con uno o más soportes porosos en partículas. La composición de catalizador soportada puede formarse combinando uno o más compuestos activadores con uno o más soportes porosos en partículas y combinando luego la mezcla resultante con uno o más compuestos catalizadores. Los componentes pueden combinarse en presencia de un diluyente líquido. El diluyente empleado para formar la suspensión puede ser un material capaz de disolver o suspender el compuesto catalizador y el compuesto activador, y suspender el soporte poroso en partículas. Por ejemplo, hidrocarburos tales como alcanos lineales o ramificados, que incluyen n-hexano, n-pentano e isopentano; aromáticos tales como tolueno y xileno; e hidrocarburos halogenados tales como diclorometano son útiles como diluyente. El diluyente puede tener un punto de ebullición de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 150 °C.

- 25 Pueden utilizarse diluyentes iguales o diferentes para el compuesto catalizador y el compuesto activador.

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

- 30 El tiempo de contacto para el uno o más activadores y uno o más compuestos catalizadores puede variar dependiendo de una o más de las condiciones de temperatura y presión, el tipo de aparato de mezcla y las cantidades de los componentes que se van a combinar.

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

- 35 Después de combinar el uno o más activadores y uno o más compuestos catalizadores, la mezcla resultante puede mantenerse durante un período de entre aproximadamente 1 minuto y 2 horas. Alternativamente, después de combinar el uno o más activadores y uno o más compuestos catalizadores, la mezcla resultante puede mantenerse hasta tres días. La mezcla puede mantenerse a una temperatura de 10 °C a 100 °C, de 10 °C a 50 °C o de 15 °C a 35 °C.

A continuación, puede añadirse la mezcla de compuestos activadores y compuestos catalizadores al soporte poroso en partículas. El soporte poroso en partículas puede suspenderse en un diluyente líquido adecuado antes de la adición. El diluyente líquido puede comprender tolueno.

- 40 La combinación de la mezcla de uno o más activadores y uno o más compuestos catalizadores con uno o más soportes porosos en partículas puede tener lugar durante un período de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 2 horas.

Después de combinar el uno o más activadores, uno o más compuestos catalizadores y uno o más soportes porosos en partículas, la mezcla puede mantenerse durante un período de entre aproximadamente 1 minuto y 2 horas.

- 45 Alternativamente, después de combinar el uno o más activadores, uno o más compuestos catalizadores y uno o más soportes porosos en partículas, la mezcla puede mantenerse durante hasta tres días. La mezcla puede mantenerse a una temperatura de 10 °C a 100 °C, de 10 °C a 50 °C o de 15 °C a 35 °C.

- 50 El uso de secado por pulverización en la presente descripción incluye el uso de un gran flujo de gas caliente para evaporar rápidamente el diluyente líquido de la suspensión, formando de este modo el catalizador soportado de la presente descripción. La suspensión se alimenta a la cámara de secado como una fina niebla formada o "atomizada" utilizando boquillas, discos rotativos o ruedas. En la cámara de secado se evapora el diluyente líquido, lo que ayuda a enfriar el gas de secado y el catalizador soportado de la presente descripción. El gas de secado, el líquido diluyente evaporado y el catalizador soportado pasan luego desde la cámara de secado a una unidad de separación de partículas, tal como un ciclón o una cámara de bolsas, donde se recoge el catalizador soportado. La relación de los caudales del gas caliente y el líquido diluyente, las temperaturas de estas dos corrientes y las propiedades físicas

- tales como el calor de vaporización del líquido diluyente ayudan a determinar la temperatura de los materiales que salen de la cámara de secado. Por ejemplo, para una tasa de producción de 25 kg/h de composición de catalizador soportada a partir de una suspensión a 35 °C que contiene un total de 10% en peso de componentes disueltos más suspendidos, un flujo de nitrógeno de 3.500 kg/h a 150 °C produciría la composición de catalizador soportada a una temperatura de salida de la cámara de secado de 80 °C a 120 °C, donde la temperatura exacta dependería de la identidad específica de los componentes.
- Por lo tanto, el secado por pulverización puede realizarse atomizando la suspensión con una boquilla o un atomizador de disco centrífugo de alta velocidad en una corriente de gas de secado inerte calentado, tal como nitrógeno, argón o propano para evaporar el diluyente y producir partículas de forma sólida de catalizador soportado y activador en una matriz de material de soporte. El flujo volumétrico del gas de secado puede ser considerablemente mayor que el flujo volumétrico de la suspensión. El secado por pulverización de la suspensión para formar la composición de catalizador soportada incluye probar la suspensión con un tiempo de residencia de 5 segundos a 60 segundos en la cámara de secado. Alternativamente, secar por pulverización la suspensión para formar la composición de catalizador soportada incluye probar la suspensión con un tiempo de residencia de 5 segundos a 45 segundos o un tiempo de residencia de 5 segundos a 30 segundos en la cámara de secado.
- Las cantidades de compuesto catalizador y compuesto activador empleadas en la suspensión de catalizador, activador y material de soporte pueden depender de la naturaleza del activador. Cuando el activador es un aluminóxido ramificado o cíclico, la relación molar de átomos de aluminio (del activador) al metal de transición (del compuesto catalizador) en la suspensión puede estar entre aproximadamente 10 y aproximadamente 5.000, o entre aproximadamente 50 y aproximadamente 1.000, o entre aproximadamente 100 y aproximadamente 500.
- La cantidad de soporte poroso en partículas empleado en la formación de la suspensión puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 80 por ciento en peso, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 60 por ciento en peso, o de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 por ciento en peso, en base al peso total de la composición de catalizador soportada.
- La composición de catalizador soportada, secada por pulverización, puede ser un material en partículas que contiene al menos un compuesto activador y al menos un compuesto catalizador en una matriz de al menos un material de soporte inerte. Las partículas de la composición de catalizador soportada pueden tener un tamaño de partícula medio de 5 a 500, o de 10 a 80 micrómetros.
- Una característica del método de preparación de la composición de catalizador soportada es que después de formar una suspensión que comprende uno o más soportes porosos en partículas, uno o más compuestos activadores y uno o más compuestos catalizadores en uno o más diluyentes líquidos, la suspensión se seca por pulverización para formar la composición de catalizador soportada. Cuando el peso de los sólidos en la suspensión es al menos 200 kg, el tiempo necesario para la etapa de secado por pulverización es 5 horas o menos. Cuando el peso de los sólidos en la suspensión es mayor que 200 kg, el tiempo necesario para el secado por pulverización puede ser 4 horas o menos, o 3 horas o menos.
- La suspensión puede secarse por pulverización de modo que la composición de catalizador soportada tenga un contenido de líquido residual después del secado por pulverización de 10% en peso o menos, 7% en peso o menos, o 5% en peso o menos, o 4% en peso o menos, o 3% en peso o menos, o 2% en peso o menos. La suspensión puede secarse por pulverización de modo que el contenido de tolueno de la composición de catalizador soportada después del secado por pulverización sea 10% en peso o menos, sea 7% en peso o menos, o 5% en peso o menos, o 4% en peso o menos, o 3% en peso o menos, o 2% en peso o menos.
- El peso de los sólidos en la suspensión puede ser mayor que 300 kg, mayor que 400 kg o mayor que 500 kg.
- El tiempo necesario para la etapa a) puede ser sustancialmente el mismo que el tiempo necesario para la etapa b). El tiempo necesario para la etapa a) puede ser de hasta 2 horas más del tiempo necesario para la etapa b). El tiempo necesario para la etapa a) puede ser de hasta 1 hora más del tiempo necesario para la etapa b).
- La suspensión puede tener un porcentaje en peso de sólidos en el vehículo líquido entre aproximadamente 5% en peso y aproximadamente 60% en peso, o entre aproximadamente 10% en peso y aproximadamente 50% en peso, o entre aproximadamente 20% en peso y aproximadamente 40% en peso.
- La suspensión puede secarse por pulverización a una velocidad entre aproximadamente 100 kg/h y 1.000 kg/h, o entre aproximadamente 200 kg/h y aproximadamente 800 kg/h. La suspensión se refiere a la mezcla de sólidos y el diluyente.
- El soporte poroso en partículas puede comprender un óxido o cloruro en partículas del Grupo 2, 3, 4, 5, 13 y 14. El soporte poroso en partículas puede comprender una sílice en partículas. El soporte poroso en partículas puede deshidratarse a una temperatura elevada.
- El soporte poroso en partículas puede tener un tamaño medio de partícula en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 500 μm , o de aproximadamente 1 a aproximadamente 200 μm , o de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 μm , o de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 μm .

En otra realización, una suspensión en diluyente líquido de tolueno de sílice en partículas, metilalumoxano y uno o más compuestos catalizadores pueden secarse por pulverización a una velocidad suficiente para producir al menos 400 kg de composición de catalizador soportada en un tiempo de 10 horas o menos y con un contenido de tolueno de 7% en peso o menos.

5 En otra realización, una suspensión en diluyente líquido de tolueno de sílice en partículas, metilalumoxano y uno o más compuestos catalizadores pueden secarse por pulverización a una velocidad suficiente para producir al menos 500 kg de composición catalítica soportada en un tiempo de 10 horas o menos y con un contenido de tolueno de 7% en peso o menos.

10 En cualquiera de las realizaciones anteriores, la suspensión puede secarse por pulverización a una velocidad suficiente para producir una composición de catalizador soportada en un tiempo de 5 horas o menos y con un contenido de tolueno de 6% en peso o menos, o 5% en peso o menos, o 4% en peso o menos, o 3% en peso o menos.

15 En otra realización, una suspensión en diluyente líquido de tolueno de sílice en partículas, metilalumoxano y uno o más compuestos catalizadores puede secarse por pulverización a una velocidad suficiente para producir al menos 500 kg de composición de catalizador soportada en un tiempo de 7 horas o menos y con un contenido de tolueno de 4% en peso o menos.

La composición de catalizador soportada se puede retener en forma sustancialmente seca y/o fluida o se puede volver a suspender en un líquido adecuado. La composición de catalizador soportada puede mezclarse con un material protector adecuado, tal como aceite mineral, para almacenamiento.

Aditivos/auxiliares de continuidad

20 También puede ser deseable utilizar uno o más aditivos de continuidad para, por ejemplo, ayudar a regular los niveles estáticos en los reactores de polimerización. El aditivo de continuidad puede utilizarse como parte de la composición de catalizador soportada o introducirse directamente en el reactor independientemente de la composición de catalizador soportada. El aditivo de continuidad puede estar soportado sobre el óxido inorgánico de la composición de catalizador soportada descrita en el presente documento.

25 Los ejemplos no limitantes de aditivos de continuidad incluyen compuestos de amida-hidrocarburo o amida etoxilada tales como los descritos como "modificadores de superficie" en la solicitud de patente internacional WO 96/11961; compuestos de carboxilato tales como aril-carboxilatos 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 (p.ej.,
30 N,N-bis(2-hidroxietil)octadecilamina), alquilsulfonatos y ésteres de ácidos grasos alcoxilados; STADIS 450 y 425, KEROSTAT CE 4009 y KEROSTAT CE 5009; sales de N-oleilantranilato de cromo, sales de calcio de un ácido de Medialan y di-terc-butilfenol; POLYFLO 130, TOLAD 511 (copolímero de α -olefina-acrilonitrilo y poliamina polimérica), EDENOL D32, estearato de aluminio, monooleato de sorbitán, monoestearato de glicerol, toluato de metilo, maleato de dimetilo, fumarato de dimetilo, trietilamina, 3,3-difenil-3-(imidazol-1-il)-propino y compuestos similares.

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

40 Los expertos en la técnica conocen bien otros aditivos de continuidad útiles en las realizaciones descritas en el presente documento. Independientemente de los aditivos de continuidad que se utilicen, debe tenerse cuidado al seleccionar un aditivo de continuidad apropiado para evitar la introducción de venenos en el reactor. Además, en realizaciones seleccionadas, debe utilizarse la menor cantidad de aditivos de continuidad necesarios para alinear la carga estática con el intervalo deseado.

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

50 Los aditivos de continuidad pueden añadirse al reactor en una cantidad que varía de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 200 ppm en peso, o de aproximadamente 2 a aproximadamente 100 ppm en peso, o de aproximadamente 2 a aproximadamente 50 ppm en peso, en base a la tasa de producción del polímero. Los aditivos de continuidad también pueden añadirse al reactor en una cantidad de aproximadamente 2 ppm en peso o más, en base a la tasa de producción del polímero.

Métodos de uso de las composiciones de catalizador soportadas

55 Un experto en la técnica reconocerá que, dependiendo de la composición de polimerización de olefinas utilizada, se

requerirían ciertas condiciones de temperatura y presión para evitar, por ejemplo, una pérdida en la actividad del sistema catalizador.

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

Se apreciará que el método exacto de introducción puede variar dependiendo de una o más de las condiciones, temperatura y presión, el tipo de aparato de mezcla y las cantidades de los componentes que se van a combinar.

Procedimientos de polimerización

10 Los procedimientos de polimerización pueden incluir disolución, fase gaseosa, fase de suspensión y un procedimiento de alta presión o una combinación de los mismos. En realizaciones ilustrativas, se proporciona una polimerización en fase gaseosa o en suspensión de una o más olefinas, de las cuales al menos una es etileno o propileno. El reactor puede ser un reactor de polimerización de lecho fluidizado en fase gaseosa.

15 Las composiciones de catalizador soportadas preparadas mediante los métodos descritos anteriormente en el presente documento son adecuadas para su uso en cualquier procedimiento de prepolimerización y/o polimerización en un amplio intervalo de temperaturas y presiones. Las temperaturas pueden estar en el intervalo de -60 °C a aproximadamente 280°C, de 50 °C a aproximadamente 200 °C; de 60 °C a 120 °C de 70 °C a 100 °C o de 80 °C a 95 °C.

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

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

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

35 Se describen procedimientos de polimerización en fase gaseosa adecuados, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. Nos 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.

40 Un procedimiento de polimerización en suspensión utiliza generalmente presiones en el intervalo de aproximadamente 101,3 kPa a 5,07 MPa (1 a 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 sólido en partículas en un medio diluyente de polimerización líquido al que se añaden etileno y comonómeros y, a menudo, hidrógeno junto con catalizador. La suspensión que incluye el diluyente se retira de forma 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 debe ser líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando se utiliza un medio de propano, el procedimiento debe operarse por encima de la temperatura y presión críticas del diluyente de reacción. Preferiblemente, se emplea un medio de hexano o isobutano.

45 Un procedimiento de polimerización preferido se denomina polimerización en forma de partículas o procedimiento en suspensión, en el que la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la que el polímero se disuelve. Tal técnica es bien conocida en la técnica y se describe, por ejemplo, en la patente de EE.UU. N° 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 no limitantes de procedimientos en suspensión incluyen procedimientos de tanque agitado o de circuito continuo. Además, se describen otros ejemplos

de procedimientos en suspensión en la patente de EE.UU. Nº 4.613.484. Se describen ejemplos de procedimientos en disolución en las patentes de EE.UU. Nos. 4.271.060, 5.001.205, 5.236.998 y 5.589.555.

Ejemplos

5 Los siguientes ejemplos se presentan para proporcionar a los expertos en la técnica una descripción y divulgación completas de cómo preparar y utilizar las composiciones descritas, y no se pretende que limiten el alcance de la descripción.

10 En aras de la brevedad, en el presente documento sólo se describen explícitamente determinados intervalos. Sin embargo, los intervalos desde cualquier límite inferior pueden combinarse con cualquier límite superior para recitar un intervalo no recitado explícitamente, asimismo, los intervalos desde cualquier límite inferior pueden combinarse con cualquier otro límite inferior para recitar un intervalo no recitado explícitamente, en el mismo, de la misma manera, los intervalos desde cualquier límite superior pueden combinarse con cualquier otro límite superior para recitar un intervalo no recitado explícitamente.

Preparación de composiciones de catalizador soportadas secadas por pulverización

15 A un recipiente agitado se le añadió tolueno y una disolución al 10 por ciento en peso de metilalumoxano en tolueno (Albemarle Corporation, Baton Rouge, Luisiana). Posteriormente se añadió una disolución al 25 por ciento en peso de dicloruro de bis(1-metil-3-n-butilciclopentadienil)circonio (MCN) en tolueno. La mezcla se mantuvo a 27 °C durante una hora. Se cargó un recipiente agitado independiente con sílice (sílice de grado Davison 948 o 955, disponible en W. R. Grace, Davison Chemical Division, Baltimore, Maryland), previamente deshidratado a 600 °C. A continuación, se añadió la mezcla de metilalumoxano/catalizador a la sílice y la mezcla resultante se agitó durante una hora. Se añadió una disolución al 10% en peso de un aditivo antiestático (bis-2-hidroxietilstearylamina) y se dejó mezclar durante una hora. La suspensión de catalizador se transfirió a un recipiente agitado de alimentación al secador por pulverización y se alimentó al secador. Después de alcanzar la operación de estado estacionario, se recogió el producto. La Tabla 1 muestra las cantidades de materias primas, condiciones de secado por pulverización y análisis del catalizador.

Tabla 1

Catalizador		1	2	3	4
Sílice	Tipo	955	955	948	948
Pesos de carga					
Tolueno	kg	11.5	11.4	11.3	11.3
MAO al 10% en tolueno	kg	8.5	8.5	8.5	8.5
Sílice	kg	2.3	2.3	2.3	2.3
MCN al 25% en tolueno	g	245	245	245	245
Catalizador contenido	% en peso	14.6	14.6	14.6	14.6
Condiciones de secado por pulverización					
Temperatura de entrada	C	165,1	165,0	165,1	165,0
Temperatura de salida	C	107,6	114,1	105,6	113,2
Flujo de gas	kg/h	344	339	344	343
Flujo de materia prima	kg/h	49	34	49	40
Velocidad del atomizador	RPM	21.600	21.600	21.600	21.600
Recogida del producto	g	838	864	802	902
Análisis					
Al	% en peso	12,2	12,2	11,4	11,9
Zr	% en peso	0,45	0,46	0,4	0,43
Al/Zr	mol/mol	91,6	89,6	96,3	93,5
Tolueno	% en peso	3,2	2,7	3,8	2,9
d ₁₀	μ	8,8	9,9	17,9	19,9
d ₅₀	μ	39,7	39,3	49	49,6
d ₉₀	μ	78,1	75,7	86,7	87,3

25 Preparación de catalizadores utilizando secado convencional

5 Catalizador I: A un recipiente agitado se le añadieron 575 kg de tolueno y 481 kg de una disolución al 30 por ciento en peso de metilalumoxano en tolueno (Albemarle Corporation, Baton Rouge, Luisiana) seguido de una adición en línea de 49 kg de tolueno. Posteriormente se añadieron 42 kg de una disolución al 25 por ciento en peso de dicloruro de bis(1-metil-3-n-butilciclopentadienil)circonio en tolueno seguido de dos adiciones en línea de 49 kg de tolueno. La mezcla se mantuvo a 27 °C durante una hora. Se cargó un recipiente agitado independiente con 386 kg de sílice (sílice Davison 948, disponible en W. R. Grace, Davison Chemical Division, Baltimore, Maryland), previamente deshidratada a 600 °C. A continuación, se añadió la mezcla de metilalumoxano/catalizador a la sílice y la línea de transferencia añadió 136 kg de tolueno, y la mezcla resultante se agitó durante una hora. Se añadieron 27 kg de una disolución al 10% en peso de un aditivo antiestático (bis-2-hidroxietiltearilamina), seguido de una adición en línea de 49 kg de tolueno, y se dejó mezclar durante una hora. El catalizador soportado se secó a 73,9 °C bajo un vacío de 25,5 a 18,6 kPa (0,255 a 0,186 bar) absolutos con un caudal de nitrógeno de 9,07 kg/h. El tiempo total de secado fue 18 h.

15 Catalizador II: A un recipiente agitado se le añadieron 760 kg de tolueno y 481 kg de una disolución al 30 por ciento en peso de metilalumoxano en tolueno (Albemarle Corporation, Baton Rouge, Luisiana) seguido de una adición en línea de 49 kg de tolueno. Posteriormente se añadieron 42 kg de una disolución al 25 por ciento en peso de bis(n-propilciclopentadienil)hafnio dimetilo en tolueno, seguido de dos adiciones en línea de 49 kg de tolueno. La mezcla se mantuvo a 27 °C durante una hora. Se añadieron 386 kg de sílice (sílice PQ ES70, disponible en PQ Corporation, Conshohocken, PA), previamente deshidratada a 600 °C, y la mezcla resultante se agitó durante una hora. El catalizador se secó a 73,9 °C bajo un vacío de 25,5 a 18,6 kPa absolutos (0,255 a 0,186 bares absolutos) con un caudal de nitrógeno de 9,07 kg/h. El tiempo total de secado fue 18,6 h. El tolueno total añadido fue 1.275 kg (69% en peso de tolueno). Después de 5 horas de secado, el catalizador soportado contenía aproximadamente 51% en peso de tolueno. Después de 10 horas de secado, el catalizador soportado contenía aproximadamente 22% de tolueno. La Tabla 2 muestra la cantidad de tolueno recuperado del catalizador y el contenido de tolueno calculado del catalizador y la mezcla de tolueno. Se recuperó un total de 1.097 kg de tolueno de los 1.275 kg de tolueno añadidos. Los 178 kg restantes de tolueno estaban contenidos en el flujo de nitrógeno al recipiente agitado y salieron del procedimiento. El tolueno recuperado representa el líquido total condensado. Cuando la concentración de tolueno en el flujo de nitrógeno introducido estuvo por debajo del punto de rocío, no se recuperó tolueno líquido adicional, pero el tolueno seguía desprendiéndose del catalizador y saliendo del sistema. Por tanto, los resultados de la Tabla 2 representan la cantidad mínima de tolueno en el procedimiento, ya que no se incluyó el tolueno que sale con el nitrógeno.

Tabla 2

Tiempo (h)	Tolueno recuperado (kg)	Contenido de tolueno (% en peso)
1	53	65,9
2	158	63,5
3	245	61,2
4	400	56,3
5	540	50,7
6	659	44,8
7	742	39,6
8	819	34,0
9	882	28,4
10	946	21,8
11	1.007	14,2
12	1.059	6,6
13	1.085	2,1
14	1.094	0,4
15	1.096	0,1

30 Ensayos de polimerización en laboratorio

Se cargó un reactor de autoclave de 2 litros con purga de nitrógeno con 0,20 mmoles de triisobutilaluminio, TIBAL, en hexano, seguido de comonomero de 1-hexeno (60 ml) y 800 ml de diluyente de isobutano. El contenido del reactor se calentó a 80 °C, después de lo cual, se introdujeron aproximadamente 50 mg de composición de catalizador y 3 mg de diestearato de aluminio simultáneamente con etileno en el reactor para completar una presión total del reactor de 2,24 MPa manométricos (22,4 bares manométricos). La temperatura del reactor se mantuvo a 85 °C y se dejó que tuviera lugar la polimerización. Después de 90 minutos, se enfrió el reactor, se purgaron el etileno y el isobutano y se

35

secó y pesó el polímero para obtener el rendimiento. La Tabla 3 compara los resultados de polimerización de los catalizadores 1-4 preparados anteriormente y de un catalizador de control preparado con secado al vacío convencional.

Tabla 3

	Catalizador (mg)	Rendimiento (gramos)	Productividad (g/g-cat · h)
1	45,0	250	3.710
2	44,6	250	3.740
3	44,6	253	3.780
4	44,7	200	2.980
Control	45,0	203	3.010

5

Ensayos de polimerización en planta piloto

Los catalizadores soportados preparados mediante secado por pulverización y secado convencional también se ensayaron en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa a escala piloto continuo que tiene un diámetro interno de 0,6 metros y una altura de lecho de 4,4 metros. El lecho fluidizado estaba formado por gránulos de polímero, y las corrientes de alimentación gaseosas de etileno e hidrógeno junto con el comonomero de 1-hexeno líquido se introdujeron por debajo del lecho del reactor en la línea de gas de reciclado. Los caudales individuales de etileno, hidrógeno y 1-hexeno se controlaron para mantener objetivos de composición fijos. La concentración de etileno se controló para mantener una presión parcial de etileno constante. El hidrógeno se controló para mantener una relación molar de hidrógeno a etileno constante. Las concentraciones de todos los gases se midieron mediante un cromatógrafo de gases en línea para asegurar una composición relativamente constante en la corriente de gas reciclado. El lecho de reacción de partículas de polímero en crecimiento se mantuvo en un estado fluidizado mediante el flujo continuo de la alimentación de reposición y el gas de reciclaje a través de la zona de reacción. Se utilizó una velocidad de gas superficial de aproximadamente 0,7 metros/s para lograr esto. El reactor se hizo funcionar a una presión total de 2.200 kPa. El lecho fluidizado se mantuvo a una altura constante retirando una porción del lecho a una velocidad igual a la velocidad de formación del producto en partículas. La tasa de producción de polímero estuvo en el intervalo de 60 a 70 kg/hora. El producto se retiró de forma semicontinua por medio de una serie de válvulas en una cámara de volumen fijo. Este producto se purgó para retirar los hidrocarburos arrastrados y se trató con una pequeña corriente de nitrógeno humidificado para desactivar cualquier traza de catalizador residual.

La composición de catalizador 4 preparada mediante el método de secado por pulverización de la invención dio una productividad de 7.010 kg de polímero/kg de catalizador, y la composición de catalizador preparada mediante secado al vacío convencional dio una productividad de 6.920 kg de polímero/kg de catalizador. Además, las temperaturas de la superficie del reactor y las mediciones estáticas indicaron que la composición de catalizador secada por pulverización rindió bien, sin alteraciones en el procedimiento.

Preparación de composiciones catalizadoras soportadas secadas por pulverización a gran escala

A un recipiente agitado se le añadieron 575 kg de tolueno y 481 kg de una disolución al 30 por ciento en peso de metilalumoxano en tolueno (Albemarle Corporation, Baton Rouge, Luisiana) seguido de una adición en línea de 49 kg de tolueno. Posteriormente se añadieron 42 kg de una disolución al 25 por ciento en peso de dicloruro de bis(1-metil-3-n-butilciclopentadienil)circonio en tolueno seguido de dos adiciones de 49 kg de tolueno. La mezcla se mantuvo a 27 °C durante una hora. Se cargó un recipiente agitado independiente con 386 kg de sílice (sílice Davison 948, disponible en W. R. Grace, Davison Chemical Division, Baltimore, Maryland), previamente deshidratada a 600 °C. A continuación, se añadió la mezcla de metilalumoxano/catalizador a la sílice y la línea de transferencia añadió 136 kg de tolueno, y la mezcla resultante se agitó durante una hora. Se añadieron 27 kg de una solución al 10% en peso de un aditivo antiestático, seguido de una adición en línea de 49 kg de tolueno y se dejó mezclar durante una hora. La suspensión de catalizador se transfirió a un recipiente agitado de alimentación al secador por pulverización y se alimentó al secador a una velocidad de alimentación de 368 kg/h con una temperatura de entrada de 165 °C y una temperatura de salida de 113 °C con una velocidad de atomización de 21.600 rpm. Se produjeron 552 kg de catalizador de composición de catalizador soportada con un contenido de circonio de aproximadamente 0,4% en peso y un contenido de aluminio de aproximadamente 12,5% en peso. La composición de catalizador soportada se secó por pulverización en aproximadamente 5 horas.

45

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una composición de catalizador soportada para la polimerización de olefinas, que comprende las etapas de:
- 5 a) formar una suspensión que comprende uno o más soportes porosos en partículas, uno o más compuestos activadores y uno o más compuestos catalizadores en uno o más diluyentes líquidos, en donde la etapa a) se realiza en un tiempo de 5 horas o menos; y
- b) secar por pulverización la suspensión para formar una composición de catalizador soportada;
- en donde la etapa b) se realiza a una velocidad suficiente para producir al menos 200 kg de composición de catalizador soportada en un tiempo de 5 horas o menos.
- 10 2. Un método según la reivindicación 1, en donde la etapa b) se realiza a una velocidad suficiente para producir al menos 200 kg de composición de catalizador soportada en un tiempo de 4 horas o menos, o 3 horas o menos.
3. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde la composición de catalizador soportada tiene un contenido de líquido residual después del secado por pulverización de 10% en peso o menos, o 7% en peso o menos, o 5% en peso o menos, o 4% en peso o menos, o 3% en peso o menos, o 2% en peso o menos.
- 15 4. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la suspensión tiene un porcentaje en peso de sólidos en el diluyente líquido entre 5% en peso y 60% en peso, o entre 10% en peso y 50% en peso, o entre 20% en peso y 40% en peso; en donde el soporte poroso en partículas comprende (i) un óxido o cloruro del Grupo 2, 3, 4, 5, 13 y 14 en partículas o (ii) una sílice en partículas; y en donde la suspensión se seca por pulverización a una velocidad entre 100 kg/h y 1.000 kg/h, o entre 200 kg/h y 800 kg/h.
- 20 5. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el uno o más compuestos activadores comprenden un compuesto organometálico, un alumoxano o un activador estequiométrico neutro o iónico, o un metilalumoxano o un metilalumoxano modificado.
- 25 6. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el diluyente líquido comprende (i) un hidrocarburo alifático o aromático o (ii) tolueno, y en donde el uno o más compuestos catalizadores comprenden un átomo de titanio, circonio o hafnio.
- 30 7. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde una suspensión en diluyente líquido de tolueno de sílice en partículas, metilalumoxano y uno o más compuestos catalizadores se seca por pulverización a una velocidad suficiente para producir al menos 200 kg de composición de catalizador soportada en un tiempo de 5 horas o menos y que tiene un contenido de tolueno de 7% en peso o menos, donde secar por pulverización la suspensión para formar la composición de catalizador soportada incluye probar la suspensión con un tiempo de residencia de 5 segundos a 60 segundos en una cámara de secado.