



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 737**

51 Int. Cl.:  
**C08F 10/02** (2006.01)  
**C08F 4/02** (2006.01)  
**C08F 4/70** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02766758 .3**  
96 Fecha de presentación : **10.04.2002**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1401890**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.03.2004**

54 Título: **Catalizadores de polimerización de metal de transición de aglomerado de soporte de cromo y procesos utilizando los mismos.**

30 Prioridad: **30.04.2001 US 287617 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**29.04.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**29.04.2011**

73 Titular/es: **W. R. Grace & Co.-Conn.**  
**7500 Grace Drive**  
**Columbia, Maryland 21044, US**

72 Inventor/es: **Shih, Keng-Yu;**  
**Denton, Dean, Alexander y**  
**Glemza, Rimantas**

74 Agente: **Tomás Gil, Tesifonte Enrique**

ES 2 357 737 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

Catalizadores de polimerización de metal de transición de aglomerado de soporte de cromo y procesos utilizando los mismos.

La presente solicitud se hace con respecto a la solicitud de patente provisional estadounidense en tramitación junto con la presente con el n.º. de serie 60/287,617, presentada el 30 de abril de 2001.

**Campo de la invención**

La presente invención se refiere a catalizadores de metal de transición heterogénea nuevos que son útiles en la polimerización de olefina y para procesos utilizando la misma. Más específicamente, la presente invención proporciona un método de una única fase para formar un complejo catalítico soportado sustancialmente poniendo en contacto de forma simultánea un compuesto de formación de ligando bidentado o tridentado, un compuesto de metal de transición y determinados aglomerados de soporte de cromo inmovilizados y recuperando la composición catalítica soportada resultante o directamente utilizando el complejo para la polimerización catalítica de olefinas. El producto resultante muestra alta actividad catalítica mientras que no requiere la presencia de un activador adicional (o cocatalizador) para conseguir la polimerización de olefinas.

**Antecedentes de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso de etapa única de formar una composición de catalizador de coordinación poniéndose en contacto con un bidentado o un compuesto de formación de ligando tridente, un compuesto de metal de transición y un aglomerado de soporte inmovilizado de cromo. Además, el presente proceso proporciona un catalizador de coordinación compuesto que no requiere la formación inicial y el aislamiento de un quelato de metal de transición bidentado o tridentado ni la necesidad de tratar dicho quelato con un compuesto cocatalizador convencional para proporcionar una composición de catalizador activa. La ausencia de tales cocatalizadores elimina la necesidad de manejar compuestos peligrosos o inflamables.

Sistemas catalizadores de coordinación, los cuales normalmente están basados en compuestos de metal de transición de los grupos 3 a 10 y compuestos organometálicos del grupo 13 de la tabla periódica de los elementos, son un grupo excepcionalmente diverso de catalizadores que se emplean en reacciones químicas de compuestos olefínicamente insaturados para la preparación de polímeros de olefina por polimerización por coordinación.

La preparación de polietileno de densidad aumentada (polietileno de alta densidad, HDPE) y de polímeros y copolímeros de etileno, propileno u otros 1-alcenos es de una importancia industrial considerable. El uso de catalizador organometálico para la preparación de tales polímeros y copolímeros ha aumentado en interés.

La creencia predominante sobre el mecanismo de reacción de catalizadores de coordinación es que el metal de transición del compuesto catalizador forma un centro catalíticamente activo al cual se enlaza el compuesto olefínicamente insaturado por coordinación en una primera etapa. La polimerización de olefina se desarrolla vía coordinación de los monómeros y una reacción de inserción posterior en un carbono de metal de transición o un enlace de metal-hidrógeno de transición.

La presencia de compuestos activadores (p. ej., compuestos de borano, borato o alumoxano tales como metilalumoxano) en los sistemas catalizadores de coordinación o durante la reacción catalizada se cree necesaria para activar el catalizador. El compuesto de quelato conteniendo el átomo metálico de transición es referido típicamente como un "pre-catalizador". Generalmente se cree que determinados compuestos (p. ej. MAO) que se conocen por ser capaces de causar la alquilación del átomo metálico de transición y la abstracción posterior del grupo hidrocarbilo para proporcionar un sitio catalítico activo con respecto al precatalizador se requieren para activar el precatalizador. Tales compuestos son típicamente referidos como "co-catalizadores" y se seleccionan a partir de alquilo alumoxanos o determinados compuestos de borano o borato. La combinación de un precatalizador con un co-catalizador es generalmente referida como un "catalizador primario". Estos co-catalizadores tienen determinados inconvenientes que han inhibido el uso del complejo resultante en aplicaciones comerciales. Los alumoxanos son pirofóricos y requieren una manipulación especial en su uso. Los co-catalizadores de borano y de borato, aunque más fáciles de manejar, son más caros debido a su formación a partir de reactivos que son difíciles de manejar. Puesto que cada uno de los co-catalizadores se usa en grandes cantidades para formar un sistema de complejo catalítico resultante, el interés en relación con cada uno es sustancial.

Los sistemas catalizadores más conocidos usados industrialmente para la polimerización por coordinación son los del tipo "catalizador Ziegler-Natta" y el tipo "catalizador Phillips". El formador comprende el producto de reacción de un alquilo o hidruro metálico de un elemento de los tres primeros grupos principales de la tabla periódica y un compuesto reducible de un elemento metálico de transición de los grupos 4 a 7. La combinación más frecuentemente usada comprende un alquilo de aluminio, tal como dietilaluminio cloruro y titanio (IV) cloruro. Por ejemplo, es sabido que los catalizadores Ziegler-Natta altamente activos son sistemas en los cuales el compuesto de titanio se fija químicamente a la superficie de compuestos de magnesio, tales como, en particular, el cloruro de magnesio.

El proceso Phillips para la polimerización de etileno desarrollada alrededor del catalizador Phillips que se compone de cromo óxido en sílice como el soporte. Este catalizador fue desarrollado por Hogan y Banks y descrito en la patente estadounidense US 2.825.721, al igual que A. Clark *et al.* en Ind. Eng. Chem. 48, 1152 (1956). La comercialización de este proceso proporcionó los primeros polialquenos lineales y representa una gran cantidad del polietileno de alta densidad (HDPE) producido hoy.

Desarrollos más recientes se han focalizado en sistemas catalizadores de sitio único. Tales sistemas se caracterizan por el hecho de que sus centros metálicos se comportan de manera similar durante la polimerización para hacer polímeros muy uniformes. Los catalizadores se juzgan por comportarse en una manera de sitio único cuando el polímero que estos hacen cumple algún criterio básico (p. ej., distribución del peso molecular angosta, o distribución de comonomeros uniforme). Por tanto, el metal puede tener cualquier conjunto de ligando alrededor de éste y ser clasificado como "sitio único" con la condición de que el polímero que éste produce tenga propiedades determinadas. Se pueden incluir dentro de sistemas catalizadores de un único sitio los catalizadores de metalloceno, y los catalizadores de geometría forzada.

Un "metalloceno" se entiende de forma convencional por un complejo metálico (p. ej., Zr, Ti, Hf, Sc, Y, V o La) que se ata a dos anillos de ciclopentadienilo (Cp), o derivados del mismo, tales como indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo y mezclas. Además de los dos ligandos Cp, otros grupos se pueden fijar al centro metálico, más frecuentemente haluros y alquilos. Los anillos de Cp se pueden enlazar juntos (estructura denominada "metalloceno en puente"), como en la mayoría de los catalizadores de polipropileno, o pueden ser independientes y rotar libremente rotante, como en la mayoría (pero no en todos) de los catalizadores de polietileno a base de metalloceno. La característica definitoria es la presencia de dos ligandos de Cp o derivados de los mismos.

Los catalizadores de metalloceno se pueden emplear o bien como los denominados "metallocenos neutrales" en cuyo caso un alumoxano, así como un metilalumoxano, se usa como un o se pueden emplear como denominado "metallocenos catiónicos" los cuales incorporan un anión no coordinante estable y unido sin apretar como un contraión a un centro de metalloceno metálico catiónico. Se describen metallocenos catiónicos en las patentes estadounidenses Nos. 5.064.802, 5.225.500, 5.243.002, 5.321.106, 5.427.991; y 5.643.847; y en EP 426.637 y EP 426.638.

"Geometría restringida" es un término que se refiere a una clase particular de complejos organometálicos en los cuales el centro metálico se une por sólo un anillo de Cp modificado o derivado. El anillo de Cp se modifica por conexión a un heteroátomo tal como nitrógeno, fósforo, oxígeno, o azufre, y este heteroátomo también se enlaza al sitio metálico. La estructura en puente forma un sistema lo suficientemente rígido, de ahí el término "geometría restringida". En virtud de su estructura abierta, el catalizador de geometría restringida puede producir resinas (ramificación de cadena larga) que no se pueden usar con catalizadores de metalloceno normales.

Los sistemas catalizadores de sitio único descritos anteriormente están basados principalmente en complejos d<sup>0</sup> metálicos de transición temprana útiles en procesos de polimerización por coordinación. No obstante, estos catalizadores se conocen por ser oxofílicos y, por lo tanto, tienen una baja tolerancia con respecto a incluso cantidades pequeñas de impurezas oxigenadas, tales como oxígeno, agua e hidrocarburos oxigenados. Por tanto estos materiales son difíciles de manejar y usar.

Más recientemente se han desarrollado sistemas catalizadores bidentados y tridentados metálicos transicionales tardíos (p. ej., Fe, Co, Ni, o Pd). Descripciones representativas de tales catalizadores metálicos de transición tardíos se encuentran en la patente estadounidense n.º. 5.880.241 y sus equivalentes divisionales las patentes estadounidenses Nos. 5.880.323, 5.866.663, 5.886.224, 5.891.963, 6.184.171, 6.174.976, 6.133.138, y las Solicitudes Internacionales PCT Nos. PCT/US98/00316; PCT/US97/23556; PCT/GB99/00714; PCT/GB99/00715; y PCT/GB99/00716.

Comúnmente se cree que ambos precatalizadores metálicos de sitio único y de transición tardía típicamente requieren una activación para formar un centro metálico catiónico mediante un ácido Lewis organometálico (p. ej., metil alumoxano (MAO)) (caracterizado por operar a través de un mecanismo de abstracción de hidrocarbilo). Tales activadores o cocatalizadores son pirofóricos (o requieren reactivos pirofóricos para hacer lo mismo), y se emplean típicamente en cantidades las cuales son múltiples del catalizador. Intentos para evitar tales desventajas han llevado al desarrollo de activadores de borano (por ejemplo; tris(pentafluorofenil)borano) y borato (p. ej., amonio tetra(pentafluorofenil)borato) que no son pirofóricos pero más caros en su fabricación. Estos factores complican el desarrollo de versiones heterogéneas de tales sistemas catalizadores en cuanto a cumplir los objetivos de costes y rendimiento.

El uso de estos precatalizadores metálicos de transición quelatados y tipos relacionados en varios procesos de polimerización pueden dar productos con propiedades a veces extremadamente diferentes. En el caso de los polímeros de olefina, los cuales son generalmente conocidos por ser importantes como materiales comerciales adecuados para una variedad de aplicaciones dependiendo por un lado de la naturaleza de los monómeros sobre los cuales éstos se basan y de la elección y proporción de comonomeros y los parámetros físicos típicos que caracterizan al polímero, tales como peso molecular medio, distribución de peso molecular, grado de ramificación, reticulación, cristalinidad, densidad, presencia de grupos funcionales en el polímero y similares, y por otro lado, en propiedades que resultan del proceso, tales como el grado de ramificación de la estructura de polímero resultante, contenido de impurezas de peso molecular bajo, presencia de residuos catalizados, y, por último pero no menos importante, de los costes.

## ES 2 357 737 T3

Además de la realización de las propiedades de producto deseadas, otros factores son decisivos a la hora de valorar la eficiencia de un sistema catalizador de coordinación, tales como la actividad del sistema catalizador. La actividad del catalizador se evalúa por la cantidad de catalizador requerido para la conversión económica de una cantidad dada de olefina, la conversión de producto por unidad de tiempo y el rendimiento del producto. Sistemas catalizadores tales como los catalizadores de Fe o Co descritos aquí, los cuales muestran alta productividad y alta especificidad en pro de un bajo grado de ramificación del polímero, se demandan para ciertas aplicaciones, tales como el moldeo por soplado y similares. Sistemas catalizadores utilizando los catalizadores de Ni y Pd, también descritos aquí, se demandan para conseguir polímeros altamente ramificados con una productividad razonable.

La estabilidad y facilidad de manipulación del catalizador o sus componentes es otro factor que afecta a la elección de formas de realización comerciales de la misma. Prácticamente todos los catalizadores de coordinación conocidos son extremadamente sensibles al aire y la humedad en grados variables. Las catalizadores de coordinación típicamente se reducen en su actividad o se destruyen irreversiblemente por el acceso al oxígeno (atmosférico) y/o al agua. La mayoría de los catalizadores Ziegler-Natta y de metalloceno, por ejemplo, se desactivan espontáneamente con el acceso al aire y se vuelven inutilizables. Por lo tanto típicamente la mayoría de los catalizadores de coordinación se deben proteger del aire y la humedad durante la preparación, el almacenamiento y el uso, lo cual por supuesto hace la manipulación difícil y aumenta el coste para hacer un producto de polímero usando estos catalizadores.

Un factor adicional a considerar es la capacidad para utilizar el catalizador de coordinación como un sistema catalizador heterogéneo. Las ventajas de un sistema catalizador heterogéneo se perciben mejor en procesos de polimerización de fase líquida y gaseosa. Por ejemplo, las polimerizaciones líquidas se introducen frecuentemente en un reactor donde el reactor se alimenta continuamente con monómero, catalizadores, y diluyente. El polímero sólido que se produce no se disuelve en el diluyente pero se retira del reactor. En esta clase de polimerización, otros factores diferentes de la actividad y la selectividad, los cuales están siempre presentes en procesos de solución, se vuelven de suma importancia.

Por ejemplo, en el proceso de compuesto acuoso se desea tener un catalizador soportado que produzca polímero de densidad en masa relativamente alta. Si la densidad en masa es demasiado baja, la manipulación del polímero sólido se vuelve impracticable. Es también una ventaja tener el polímero formado como partículas uniformes y sustancialmente esféricas relativamente libres de finos. Aunque los finos pueden tener una alta densidad en masa, estos no se depositan tan bien como partículas más grandes y de este modo presentan problemas de manipulación adicionales con el posterior tratamiento de la pasta de polímero.

Además, los procesos de polimerización de compuesto acuoso difieren en otras vías fundamentales de los procesos de polimerización de solución típica. La polimerización de solución se lleva a cabo a temperaturas de reacción (>130°C) y presión (> 450 psi) altas que frecuentemente resultan en polímeros de peso molecular inferiores. El peso molecular inferior se atribuye a las rápidas velocidades de terminación de cadena bajo tales condiciones de reacción. Aunque reducir la temperatura de reacción y/o la presión, o cambiar la estructura molecular del catalizador usada en un proceso de solución puede producir polímero de peso molecular más alto, se hace impracticable procesar los polímeros de peso molecular alto resultantes en el equipamiento corriente abajo debido a la alta viscosidad de la solución.

En cambio, un proceso de reacción de compuesto acuoso supera muchas de las desventajas anteriores operando a temperatura inferior (<110°C). Como resultado, se puede obtener rutinariamente un polímero de peso molecular más alto con un tamaño de partícula y morfología uniformes. Es también ventajoso llevar a cabo reacciones de compuesto acuoso con rendimientos de polimerización suficientemente altos (g de polímero/g de catalizador) de manera que los residuos de los catalizadores de polimerización no se deben eliminar de los polímeros resultantes.

Las ventajas tratadas anteriormente de procesos de polimerización de compuesto acuoso proporcionan un incentivo para desarrollar catalizadores de coordinación en formas heterogéneas.

De este modo, ha habido una búsqueda continuada para desarrollar un sistema de catalizador de coordinación y métodos para formar el mismo, los cuales demuestran actividad de catalizador alta, se forman fácilmente y se puede producir de una manera eficaz y poco costosa. Además, se desea en gran medida tener un sistema de catalizador de coordinación que no requiera un componente de cocatalizador adicional, especialmente aquellos usados de forma convencional los cuales son difíciles, e incluso peligrosos, de manejar. Además, ha habido también una necesidad particular de descubrir compuestos, los cuales son menos sensibles a la desactivación y/o menos peligrosos y todavía adecuados como componentes activantes en sistemas de catalizador de coordinación. La presente invención se desarrolló en respuesta a estas búsquedas.

En cuanto a los materiales que son útiles como un soporte para precatalizadores de coordinación se trata en WO97/48743 en cuanto a aglomerados secados por atomización de gel de sílice de morfología controlada y en las patentes estadounidenses 5.395.808, 5.569.634, 5.403.799, 5.403.809 y en EP 490.226 en cuanto a la formación de partículas definitivas de arcilla atada por secado por atomización.

Sistemas de catalizador soportados se describen en la patente estadounidense 5.633.419 la cual describe el uso de gel de sílice secado por atomización como un soporte para sistemas de catalizador Ziegler-Natta; la patente estadounidense 5.362.825 indicando catalizadores Ziegler-Natta soportados formados poniendo en contacto un material de arcilla intercalado con una composición de catalizador Ziegler-Natta; la patente estadounidense 5.807.800 indicando

## ES 2 357 737 T3

un catalizador de metaloceno soportado formado poniendo en contacto un soporte granuloso con un ligando de metaloceno estérico específico formado; la patente estadounidense 5.238.892 indicando el uso de sílice no-deshidratado como soporte para metaloceno y; y la patente estadounidense 5.308.811 indicando la formación de compuesto de metal de transición soportado tipo metaloceno poniéndolo en contacto con una arcilla y un compuesto de organoaluminio.

5 WO 0125149 A2 divulga una composición comprendiendo un catión tratado con ácido cambiando material de sustrato estratificado disperso en gel de sílice como un soporte para un catalizador de polimerización de metaloceno. La acidificación se realiza usando un ácido Bronsted tal como ácido sulfúrico o una amina acidificada, por ejemplo, sulfato amónico en una mezcla con silicato de metal alcalino de manera que éste se precipita como hidrogel de sílice. 10 El compuesto acuoso resultante se seca, por ejemplo, por secado por atomización, y se pone en contacto con un catalizador de metaloceno. Preferiblemente el material de silicato estratificado se cambia completamente por ácido.

WO 0149747A1 divulga una composición de catalizador soportada comprendiendo un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organometal y un soporte de matriz óxida donde el último es una mezcla de un compuesto precursor óxido tal como una fuente de sílice y un mineral sustancialmente descompuesto (exfoliado) estratificado tal como una arcilla. La descomposición de la arcilla se consigue, por ejemplo, por digestión de solvente en un medio básico y fuertemente ácido a temperaturas elevadas combinadas con energía alta o mezclado a alta velocidad de 15 cortado para producir una suspensión coloidal. La descomposición (exfoliación) convierte el material a sus componentes de mineral residuales y se dice que se completa cuando el mineral estratificado ya no tiene su estructura original estratificada. 20

WO 0142320 divulga una arcilla o arcilla expandida útil como un soporte de catalizador de polimerización. El soporte comprende el producto de reacción de la arcilla o arcilla expandida con un compuesto organometálico, u organometaloide, para reducir, limitar o eliminar hidróxilo residual u otra funcionalidad polar de la arcilla y reemplazar 25 tales grupos por el compuesto organometálico. Un derivado organometaloide u organometálico se une al soporte mediante el oxígeno de soporte u otra funcionalidad polar. Antes de la reacción con el compuesto organometálico, la arcilla puede tener un intercambio de iones para reemplazar al menos una parte de álcali o cationes metálicos terrestres de álcali, por ejemplo sodio o magnesio, originalmente presentes en la arcilla. La arcilla químicamente modificada se puede calcinar o bien antes o después del tratamiento con el compuesto organometálico; se prefiere el tratamiento 30 previo. El compuesto organometaloide o organometálico contiene Mg, Zn o boro, preferiblemente Zn, y el grupo orgánico es preferiblemente un C1-C10 alquilo.

Las instrucciones de arcillas intercaladas como materiales de soporte para composiciones catalíticas incluyen; la patente estadounidense 5.753.577 (indicando un catalizador de polimerización comprendiendo un compuesto de metaloceno, un cocatalizador tal como ácidos de protón, compuestos ionizados, ácidos Lewis y compuestos ácidos Lewis, y un mineral de arcilla); la patente estadounidense 5.399.636 (indicando una composición comprendiendo un metaloceno ligado la cual está unida químicamente a una fracción inorgánica tal como arcilla o sílice); la EP 849.292 (indicando un catalizador de polimerización de olefina consistiendo esencialmente en un compuesto de metaloceno, un compuesto de arcilla modificada, y un compuesto de organoaluminio); la patente estadounidense n.º. 5.807.938 (indicando un catalizador de polimerización de olefina obtenido poniendo en contacto un compuesto de metaloceno, un compuesto organometálico, y un componente sólido comprendiendo un portador y un compuesto ionizado iónico capaz de formar un anión estable en reacción con el compuesto de metaloceno); la patente estadounidense n.º. 5.830.820 y la EP 881.232 (indicando un catalizador de polimerización de olefina comprendiendo un compuesto de metaloceno, y un compuesto de organoaluminio y un mineral de arcilla que se ha modificado con un compuesto capaz de introducir 45 un catión en los espacios de estrato de la arcilla); la EP 849.288 (divulga un catalizador de polimerización de olefina que consiste esencialmente en compuesto de metaloceno, un compuesto de organoaluminio, y un compuesto de arcilla que se ha modificado con un ácido de protón); y la patente estadounidense n.º. 4.761.391 (indicando arcillas delaminadas cuyos patrones de difracción por rayos X no contienen una reflexión de primer orden diferente. Estas arcillas se hacen al reaccionar arcillas expansivas con un agente pilarizante). La proporción de arcilla para agentes pilarizantes se describe como de entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 10. Para obtener la arcilla delaminada, una suspensión de arcilla expansiva, teniendo la morfología apropiada, por ejemplo, tamaño de partícula coloidal, se mezcla con una solución o una suspensión del agente pilarizante en las proporciones anteriormente descritas. Al mezclar los reactivos, las plaquetas de arcilla absorben rápidamente el agente pilarizante produciendo una masa floculada. 50

Patentes adicionales, las cuales revelan arcillas intercaladas, son las patentes estadounidenses Nos. 4.375.406, 4.629.712 y 4.637.992. Patentes adicionales, las cuales revelan arcillas pilarizadas, incluyendo las patentes estadounidenses Nos. 4.995.964 y 5.250.277. 55

La Solicitud Internacional PCT n.º. PCT/US96/17140, correspondiente al n.º. de serie U.S. 562.922, divulga un soporte para la polimerización de olefina de metaloceno comprendiendo el producto de reacción de un óxido inorgánico comprendiendo una matriz sólida teniendo grupos hidróxilo reactivos o derivados funcionalizados de silano reactivo de grupos hidróxilo en su superficie, y un compuesto. El compuesto comprende un catión el cual es capaz de reaccionar con un compuesto de metaloceno para formar un complejo de metal de transición catalíticamente activo. 60

La patente estadounidense n.º. 5.880.241 divulga varias composiciones de catalizador bidentado de metal de transición tardío. En la columna 52, líneas 18 et seq., se divulga que el catalizador se puede heterogenizar mediante una variedad de medios incluyendo el uso de materiales heterogéneos inorgánicos como contraiones no coordinantes. Los materiales inorgánicos adecuados descritos incluyen alúminas, sílices, sílice/alúminas, cordieritas, arcillas, y MgCl<sub>2</sub> 65

## ES 2 357 737 T3

pero no se describen mezclas. También se contempla el secado por atomización del catalizador con su anión no coordinante asociado sobre un soporte polimérico. Los ejemplos 433 y 434 emplean arcilla de montmorillonita como un soporte pero la morfología del polímero no se describe para estos ejemplos.

5 La Solicitud Internacional PCT n°. PCT/US97/23556 divulga un proceso para polimerizar etileno por contacto con complejo iónico tridentado de Fe o Co formado o bien mediante la alquilación o abstracción del alquilo metálico por un compuesto de ácido Lewis fuerte, por ejemplo, MAO, o por alquilación con un ácido Lewis débil, por ejemplo, trietilaluminio y, la abstracción posterior del grupo alquilo resultante en el centro metálico con un ácido Lewis más fuerte, por ejemplo, B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.

10 El n°. de serie estadounidense 09/166,545, presentada el 5 de octubre de 1998, por Keng-Yu Shih, un inventor de la presente solicitud, divulga un sistema de catalizador bidentado o tridentado de metal de transición tardío soportado conteniendo componentes de anión y catión donde el componente de anión contiene boro, aluminio, galio, indio, telurio y sus mezclas derivadas unidos covalentemente a un soporte inorgánico (p. ej., SiO<sub>2</sub>) mediante productos intermedios derivados de silano tales como borato de anilinio ligado a sílice.

15 El n°. serie estadounidense 09/431.803 por Keng-Yu Shih divulga el uso de aglomerados de sílice como un soporte para sistemas catalizadores de metal de transición utilizando cantidades específicamente controladas (p. ej. muy bajas) de s. alquil aluminio no abstrayente.

20 El n°. serie estadounidense 09/43.008 por Keng-Yu Shih *et al.* divulga el uso de un de soporte en forma de aglomerado usado con metaloceno y/o componentes de catalizador de coordinación de geometría restringida y métodos para su preparación.

25 El n°. serie estadounidense 09/431.771 por Keng-Yu Shih *et al* divulga el uso de un soporte en forma de aglomerado y sistemas catalizadores de coordinación basados en determinados compuestos de metal de transición en combinación con compuestos organometálicos del grupo 13 de la Tabla Periódica de Elementos.

30 En general, las instrucciones de Shih *et al.* anteriores utilizan un sistema de catalizador soportado que requiere la formación del componente de precatalizador y luego aplicar el mismo por deposición o unir químicamente el precatalizador a un material de soporte. Por tanto, uno primero forma y aísla el compuesto de precatalizador para su aplicación posterior a un soporte óxido inorgánico. Tanto el precatalizador como los agentes se deben manejar cuidadosamente para prevenir su desactivación.

35 Además, las siguientes solicitudes son conocidas por los presentes inventores:

La solicitud estadounidense con n°. de serie 60/287.601, presentada el 30 de abril de 2001 divulga una composición de catalizador compuesta por un aglomerado de soporte comprendiendo i) al menos un componente óxido inorgánico, y ii) al menos un componente estratificado conteniendo iones, y el aglomerado tiene átomos de cromo inmovilizados sobre el mismo y en el mismo.

40 La solicitud estadounidense con n°. de serie 60/287.607, presentada el 30 de abril de 2001 divulga un proceso para formar una composición de catalizador comprendiendo sustancialmente poner en contacto simultáneamente al menos un compuesto de ligando bidentado o al menos un compuesto de ligando tridentado o mezclas derivadas con un compuesto de metal de transición y con un aglomerado activador de soporte comprendiendo i) al menos un componente óxido inorgánico, y ii) al menos un componente estratificado conteniendo iones. La referencia se refiere además a la composición de catalizador resultante para la cual el aglomerado activador de soporte funciona como el activador para el sistema de catalizador.

50 La solicitud estadounidense con n°. de serie 60/287,602, presentada el 30 de abril de 2001 divulga una composición de catalizador compuesta por un aglomerado de soporte comprendiendo i) al menos un componente óxido inorgánico, y ii) al menos un componente estratificado conteniendo iones. El aglomerado proporciona un aglomerado activador de soporte para una combinación de catalizadores comprendiendo al menos un catalizador de metaloceno y al menos un catalizador de coordinación de un compuesto de metal de transición de precatalizador bidentado o tridentado.

55 La solicitud estadounidense con n°. de serie 60/287.600, presentada el 30 de abril de 2001 divulga una composición de catalizador compuesta por un aglomerado de soporte comprendiendo i) al menos un componente óxido inorgánico, y ii) al menos un componente estratificado conteniendo iones y el aglomerado tiene átomos de cromo inmovilizados sobre el mismo. El aglomerado de soporte proporciona un soporte para al menos un complejo de coordinación no metaloceno y no restringido comprendiendo un compuesto de precatalizador de metal de transición bidentado o tridentado o mezclas derivadas.

60 Solicitudes de patente adicionales conocidas por los inventores se presentan al mismo tiempo y las solicitudes de patente en tramitación junto con la presente teniendo el n°. de serie 10/120,289 (n° de expediente W9500-02); el n°. de serie 10/120,317 (N° de Expediente del Apoderado); el n°. de serie 10/120,331 (N° de Expediente del Apoderado W9568-01); el n°. de serie 10/120,310 (N° de Expediente del Apoderado W9514-02); y el n°. de serie 10/120,314 (N° de Expediente del Apoderado W9520-02). Las instrucciones de cada una de las solicitudes provisionales anteriormente citadas y las solicitadas presentadas al mismo tiempo se incorporan aquí en su integridad por referencia.

**Resumen de la invención**

La presente invención cuenta con el descubrimiento de que un sistema de catalizador de metal de transición tardío soportado se puede formar directamente en un proceso de etapa única. El proceso comprende sustancialmente poner en contacto simultáneamente un compuesto formador de ligando con un compuesto de metal de transición y con una partícula compuesta de aglomerado de soporte inmovilizado de cromo, todo lo cual se describe completamente aquí abajo.

El presente proceso elimina la necesidad de formar inicialmente un precatalizador de quelato de metal de transición, aislarlo, y posteriormente tratar el quelato con el soporte elegido para proporcionar un precatalizador el cual se puede activar posteriormente con cocatalizadores conocidos, tales como metilalumoxano.

La presente invención cuenta además con el descubrimiento de que el complejo de catalizador de metal de transición formado tardío soportado proporciona la actividad catalítica deseada sin la necesidad de cocatalizadores conocidos, tales como MAO y compuestos de borato.

El término “inmovilizado” como se utiliza en este caso y en las reivindicaciones anexas con referencia a la incorporación de átomos de cromo como parte del sujeto aglomerado de soporte se refiere a la absorción química o física (adhesión a la superficie del aglomerado de soporte) y/o a la absorción (penetración en la estructura interna del aglomerado de soporte), preferiblemente por quimiadsorción y/o quimiabsorción de los átomos de cromo generados a partir del átomo de cromo conteniendo precursor, como se describe abajo, sobre y/o en el aglomerado de soporte. Sin desear atarse a ninguna teoría en particular, se cree que el átomo de cromo forma un enlace con los átomos de superficie del aglomerado de soporte. La naturaleza de tales enlaces puede ser de enlaces iónicos, dativos y/o covalentes. Por ejemplo, el átomo de cromo se puede unir de manera covalente a átomos de oxígeno en la superficie de las partículas de aglomerado de soporte y/o como parte del interior de tales partículas. Tal inmovilización puede ocurrir por formación de una solución o suspensión del soporte aglomerado sujeto y un átomo de cromo conteniendo especies precursoras seguido de la reacción de las especies precursoras con grupos hidróxilo residuales contenidos en el soporte aglomerado, así como asociados al componente óxido inorgánico (A) del soporte aglomerado.

La presente invención confía además en el descubrimiento de que el complejo de catalizador de metal de transición de sitio único formado soportado proporciona unos medios para ajustar las propiedades de modalidad del producto de polímero resultante.

**Descripción detallada de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso para formar una composición de catalizador heterogénea que no requiere el aislamiento y la utilización posterior de un complejo de metal de transición bidentado o tridentado y a la composición de catalizador producida por el presente proceso. La composición de catalizador es capaz de polimerizar olefinas en actividad alta sin la necesidad de un cocatalizador convencional, tal como MAO o borano perfluorinado o reactivos de borato.

El presente proceso se realiza en sustancialmente una única etapa comprendiendo poner en contacto:

- I. Un compuesto formador de ligando bidentado (IA) o tridentado (IB) o mezclas derivadas, las cuales colectivamente se denominan en este caso como compuesto o ligando I; con
- II. Un compuesto de metal de transición (II) donde el metal se selecciona de al menos un metal de Grupo 3 al 10 de la Tabla Periódica; y con
- III. Un aglomerado de soporte inmovilizado de cromo (III) comprendiendo un compuesto de (A) al menos un componente óxido inorgánico y (B) al menos un ion conteniendo material estratificado y teniendo átomos de cromo inmovilizados dentro de y/o sobre el aglomerado.

En otro aspecto de la presente invención el proceso puede, alternativamente, efectuarse en sustancialmente una única etapa comprendiendo poner en contacto

- I'. Reactivos precursores capaces de formar un compuesto formador de ligando bidentado (IA) o tridentado (IB), los cuales colectivamente se denominan en este caso como I-Pre; y
- II'. Un compuesto de metal de transición (II) donde el metálico se selecciona de al menos un metal del Grupo 3 al 10 de la Tabla Periódica; y con
- III'. Un aglomerado de soporte óxido de cromo (III) comprendiendo un compuesto de I(A) al menos un componente óxido inorgánico; y (b) al menos un ion conteniendo material estratificado y teniendo átomos de cromo inmovilizados dentro de y/o sobre el aglomerado.

## ES 2 357 737 T3

En otra forma más de realización de la presente invención, la presente invención puede llevarse a cabo poniendo en contacto en sustancialmente una única etapa los agentes de I o I-Pre con II y además con una mezcla de:

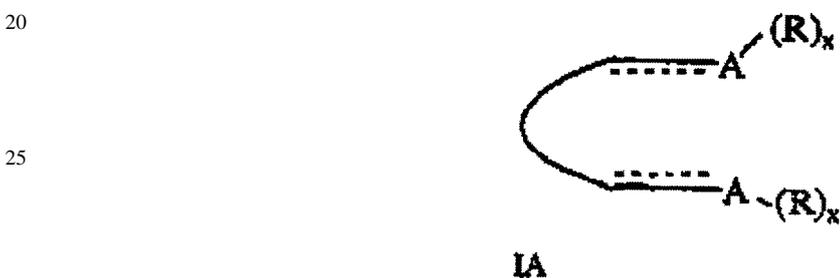
5 III". Al menos un componente óxido inorgánico seleccionado de entre  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; o sus óxidos mezclados  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ . y sus mezclas derivadas;

10 III"". Al menos un material estratificado conteniendo iones teniendo interespacios entre los estratos y teniendo un componente catiónico y un componente aniónico, donde el componente catiónico está presente en los interespacios del material estratificado; y

III""'. Un compuesto de cromo; y aglomerando III"" y III""' en presencia de los otros componentes de la mezcla.

15 Cada uno de los componentes de I, I', II, II' III, o III', III'', III''' y III""' de arriba se describen aquí completamente abajo.

El componente I se puede representar generalmente por la fórmula:



o por la fórmula:



45 donde en cada una de las fórmulas IA y IB de arriba:

50 cada A representa independientemente oxígeno, azufre, fósforo o nitrógeno, y representa preferiblemente oxígeno o nitrógeno o una combinación de los mismos, y de la forma más preferible cada A en IA y al menos dos de las A de IB representan nitrógeno; cada R representa independientemente hidrógeno, un C1-C20 sustituido o no sustituido, preferiblemente C3-C20 hidrocarbilo, tal como un grupo alquilo, arilo, alcarilo o aralquilo; cada X representa independientemente un número entero de 0, 1 ó 2 a condición de que cuando A es o bien un nitrógeno o un átomo con fósforo X es 1 donde A se conecta mediante un enlace doble (cuando --- representa un enlace doble) y X es 2 cuando A se conecta mediante un enlace simple (cuando ---- representa un enlace simple) y a condición de que cuando A es o bien un oxígeno o azufre X es 0 cuando A se conecta mediante un enlace doble; y X es 1 cuando A se conecta mediante un enlace simple; y las líneas uniendo cada A entre sí A representa un radical basado en hidrocarburo, (típicamente un C2 a C90 (p. ej., C2 a C20) preferiblemente un radical basado en hidrocarburo C3 a C30, (p. ej., C3 a C12) tal como un radical de hidrocarbilo proporcionando una estructura de hidrocarbilo de anillo o de anillo fundido o una estructura de hidrocarbilo sustituida.

60 Partes de la estructura pueden estar compuestas de enlaces doble de carbono-carbono, enlaces únicos de carbono-carbono y, con respecto a los enlaces covalentes entre un carbono y un átomo A, cada uno puede ser independientemente enlaces dobles de carbono-átomo A (donde ---- representa un enlace doble) y carbón-A átomo enlaces simples (donde ---- representa un enlace simple).

65 Típicamente, para los compuestos formadores de ligando usados en la presente invención, los carbonos incluíbles en las líneas conectando cada uno de los grupos (a) colectivamente se pueden unir por una estructuras de anillo de 4 a 7, preferiblemente de 5 a 7 elemento.

## ES 2 357 737 T3

Los compuestos formadores de ligando descritos anteriormente de los cuales se deriva el sujeto catalizador, son conocidos. La descripción de tales componentes y los métodos para formar los mismos se han descrito en varias publicaciones, incluyendo los Nos. de publicación de PCT WO 96/23010, WO 99/46302, WO 99/46303, y WO 99/46304; los Nos. de patente estadounidense 5.880.241, 5.880.323, 5.866.663, 5.886.224; y 5.891.963; Journal of the American Chemical Society (JACS) 1998, 120, 6037-6046, JACS 1995, 117, 6414-6415 y Supplemental Teachings; JACS 1996, 118, 1518; Macromol. Rapid Commun. 19, 31-34 (1998); Caltech Highlights 1997, 65-66; Chem Week 4/29/98, 72; C&EN 4/13/98 11-12; JACS 1998, 120, 4049-4050; la Solicitud de Patente Japonesa 02-078.663, y Angew. Chem. int. Ed. 1999, vol. 38, págs 428-447. The Search for New-Generation Olefin Polymerization Catalysts: Life Beyond Metallocenes. Las instrucciones de cada una de las referencias citadas arriba se incorporan aquí en su totalidad por referencia.

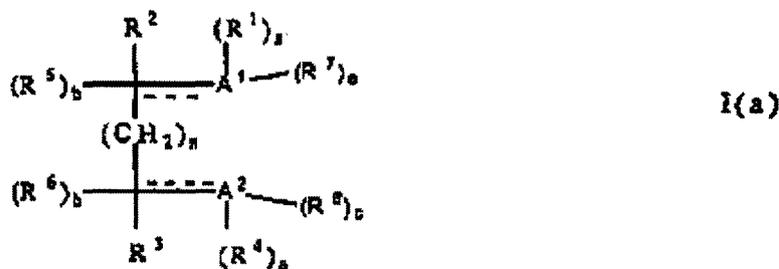
Como se utiliza en este caso y en las reivindicaciones anexas, el término "radical o grupo basado en hidrocarburo" denota un radical o grupo teniendo un átomo de carbono directamente fijado al resto de la molécula y teniendo un carácter predominantemente de hidrocarburo en el contexto de esta invención. Por otra parte, en este contexto los términos "grupo" y "radical" se usan de forma intercambiable. Tales radicales incluyen lo siguiente:

Radicales de hidrocarburo; esto es, radicales alifáticos, radicales aromático- y alicíclico-sustituídos, y similares, del tipo conocido por los expertos en la técnica.

Radical de hidrocarburo sustituido; esto es, radicales conteniendo sustituyentes de no hidrocarburos colgantes, que en el contexto de esta invención, no alteran el carácter predominantemente de hidrocarburo del radical o constituyen un veneno para la composición de catalizador sujeto o cualquiera de sus componentes. Los expertos en la técnica tendrán conocimiento de sustituyentes adecuados; ejemplos son halo, nitro, hidroxilo, alcoxi, carbalkoxi, y alkitio.

Hetero radicales; esto es, radicales los cuales, siendo predominantemente de hidrocarburo en carácter en el contexto de esta invención, contienen átomos que no son de carbono presentes como un elemento de la estructura lineal de una cadena o anillo de otra manera compuestos por átomos de carbono. Heteroátomos adecuados serán conocidos para los expertos en la técnica e incluyen, por ejemplo, nitrógeno, oxígeno y azufre. En general, no más de tres sustituyentes o hetero átomos, y preferiblemente no más de uno, estarán presentes para cada 10 átomos de carbono en el radical basado en hidrocarburo.

Compuestos formadores de ligando preferidos conocidos por proporcionar complejos bidentados pueden, por ejemplo, representarse como compuestos de la fórmula:



donde a, b y c representan cada uno independientemente 1 ó 0 para indicar si su grupo R asociado está presente (1) o no (0);

R<sup>1</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan cada uno independientemente a partir de un hidrocarbilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, sustituido o no sustituido, tal como grupo alquilo, arilo, alcarilo o aralquilo, como por ejemplo, i-propilo; t-butilo; 2,4,6-trimetilfenilo; 2-metilofenilo; 2 diisopropilfenilo; sus derivados fluorinados y similares; o con grupos contiguos, juntos, pueden representar un grupo hidrocarbilenos C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>;

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, y R<sup>8</sup> se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno, un grupo hidrocarbilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> sustituido o no sustituido tal como un grupo alquilo, arilo, alcarilo o aralquilo, como por ejemplo, metilo, etilo, i-propilo, butilo (todos los isómeros), fenilo, toluilo, 2,6-diisopropilfenilo y similares; o cualquiera de los grupos R y átomos de carbono contiguos, tales como R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, tomados juntos pueden proporcionar un grupo hidrocarbilenos formador de anillo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> sustituido o no sustituido, tal como hexileno, 1,8-naftileno y similares; cada A representa independientemente oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo y representa preferiblemente oxígeno o nitrógeno y de la forma más preferible representa nitrógeno. Los enlaces representados por una línea de puntos denotan la posibilidad de que los átomos unidos por dicha línea de puntos se pueden unir mediante un enlace simple o doble.

Se entenderá que la identidad particular de a, b y c, en la fórmula I(a) será dependiente de (i) la identidad del heteroátomo A y (ii) de si el enlace entre el heteroátomo A y su carbono de anillo contiguo es simple o doble.

## ES 2 357 737 T3

Más específicamente, cuando A<sup>1</sup> en la fórmula I(a) es nitrógeno, siempre tendrá al menos 3 sitios disponibles para unión. Si el enlace entre tal N y su carbono de anillo contiguo es un enlace covalente doble, a para R<sup>1</sup> y b para R<sup>5</sup> serán cero, y sólo otro sitio estará disponible en el N para un enlace covalente con R<sup>7</sup> (así c sería 1), o si los enlaces entre el N y el carbono de anillo contiguo es un enlace covalente simple, entonces a de R<sup>1</sup>, c de R<sup>7</sup> y b de R<sup>5</sup> serán 1.

Las anteriores reglas se modifican cuando A<sup>1</sup> en la fórmula I(a) tiene una valencia de 2, tal como oxígeno porque el oxígeno tiene sólo 2 sitios disponible con más frecuencia que los 3 sitios para N. Así, cuando A<sup>1</sup> es oxígeno y está enlazado doblemente de manera covalente al carbono de anillo contiguo, el a de R<sup>1</sup>, c de R<sup>7</sup> y b de R<sup>5</sup> serán 0. Si tal enlace doble se sustituye por un enlace simple, entonces a de R<sup>1</sup> y b de R<sup>5</sup> será 1 mientras c de R<sup>7</sup> será cero.

Las reglas de los sitios libres cuando A<sup>1</sup> es azufre son las mismas que para A<sup>1</sup> siendo oxígeno. El fósforo típicamente tiene 3 sitios disponible para 3 enlaces covalentes simples o 1 enlace covalente doble y 1 enlace covalente simple y tendrán las mismas reglas como se ha descrito anteriormente para nitrógeno. Consideraciones similares a las anteriormente descritos para A<sup>1</sup> se aplican con respecto a A<sup>2</sup> de la fórmula Ia y con respecto a todos los grupos A y a, b, c, de la fórmula Ib tratados de ahora en adelante.

Son ilustrativos de los compuestos formadores de ligando que son útiles para proporcionar la composición de catalizador de la presente invención los compuestos de I(a) teniendo la siguiente combinación de grupos:

TABLA Ia

**I(a)**

	n	R <sup>1</sup> /R <sup>4</sup>	R <sup>2</sup> /R <sup>3</sup>	R <sup>5</sup> /R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup> /R <sup>8</sup>	A <sup>1</sup>	A <sup>2</sup>	c	b	a
1	0	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
2	0	2,6-n-Pr <sub>2</sub> Ph	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
3	0	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
4	0	2,6-Et <sub>2</sub> Ph	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
5	0	2,6-t-Bu <sub>2</sub> Ph	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
6	0	2,6-Ph <sub>2</sub> Ph	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
7	0	2,6-Cl <sub>2</sub> Ph	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
8	0	2,6-Br <sub>2</sub> Ph	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
9	0	2,6-I <sub>2</sub> Ph	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
10	0	2,6-Br <sub>2</sub> -4-MePh	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
11	0	2,4-Ph <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
12	0	2,5-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
13	0	2,5-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
14	0	2,4-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
15	0	2,4-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
16	1	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1

ES 2 357 737 T3

5	17	1	2,6-n-Pr <sub>2</sub> Ph	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	18	1	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	19	1	2,6-Et <sub>2</sub> Ph	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
10	20	1	2,6-t-Bu <sub>2</sub> Ph	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	21	1	2,6-Ph <sub>2</sub> Ph	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
15	22	1	2,6-Cl <sub>2</sub> Ph	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	23	1	2,6-Br <sub>2</sub> Ph	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
20	24	1	2,6-I <sub>2</sub> Ph	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	25	1	2,6-Br <sub>2</sub> -4-MePh	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
25	26	1	2,4-Ph <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	27	1	2,5-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
30	28	1	2,5-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	29	1	2,4-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
35	30	1	2,4-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	31	2	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
40	32	2	2,6-n-Pr <sub>2</sub> Ph	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	33	2	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
45	34	2	2,6-Et <sub>2</sub> Ph	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	35	2	2,6-t-Bu <sub>2</sub> Ph	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
50	36	2	2,6-Ph <sub>2</sub> Ph	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	37	2	2,6-Cl <sub>2</sub> Ph	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
55	38	2	2,6-Br <sub>2</sub> Ph	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	39	2	2,6-I <sub>2</sub> Ph	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1

60

65

## ES 2 357 737 T3

	40	2	2,6-Br <sub>2</sub> -4-MePh	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
5	41	2	2,4-Ph <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	42	2	2,5-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
10	43	2	2,5-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	44	0	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
15	45	0	2,6-n-Pr <sub>2</sub> Ph	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	46	0	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
20	47	0	2,6-Et <sub>2</sub> Ph	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	48	0	2,6-t-Bu <sub>2</sub> Ph	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
25	49	0	2,6-Ph <sub>2</sub> Ph	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	50	0	2,6-Cl <sub>2</sub> Ph	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
30	51	0	2,6-Br <sub>2</sub> Ph	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	52	0	2,6-I <sub>2</sub> Ph	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
35	53	0	2,6-Br <sub>2</sub> -4-MePh	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	54	0	2,4-Ph <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
40	55	0	2,4-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	56	0	2,4-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
45	57	0	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	58	0	2,6-n-Pr <sub>2</sub> Ph	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
50	59	0	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	60	0	2,6-Et <sub>2</sub> Ph	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
55	61	0	2,6-t-Bu <sub>2</sub> Ph	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	62	0	2,6-Ph <sub>2</sub> Ph	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1

60

65

ES 2 357 737 T3

5	63	0	2,6-Cl <sub>2</sub> Ph	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	64	0	2,6-Br <sub>2</sub> Ph	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	65	0	2,6-I <sub>2</sub> Ph	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
10	66	0	2,6-Br <sub>2</sub> -4-MePh	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	67	0	2,4-Ph <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
15	68	0	2,4-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	69	0	2,4-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
20	70	0	2,4-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	71	0	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
25	72	0	2,6-n-Pr <sub>2</sub> Ph	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	73	0	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
30	74	0	2,6-Et <sub>2</sub> Ph	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	75	0	2,6-t-Bu <sub>2</sub> Ph	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
35	76	0	2,6-Ph <sub>2</sub> Ph	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	77	0	2,6-Cl <sub>2</sub> Ph	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
40	78	0	2,6-Br <sub>2</sub> Ph	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	79	0	2,6-I <sub>2</sub> Ph	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
45	80	0	2,6-Br <sub>2</sub> -4-MePh	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	81	0	2,4-Ph <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
50	82	0	2,4-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	83	0	2,4-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
55	84	1	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	85	1	2,6-n-Pr <sub>2</sub> Ph	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1

60

65

## ES 2 357 737 T3

	86	1	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
5	87	1	2,6-Et <sub>2</sub> Ph	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	88	1	2,6-t-Bu <sub>2</sub> Ph	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
10	89	1	2,6-Ph <sub>2</sub> Ph	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	90	1	2,6-Cl <sub>2</sub> Ph	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
15	91	1	2,6-Br <sub>2</sub> Ph	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	92	1	2,6-I <sub>2</sub> Ph	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
20	93	1	2,6-Br <sub>2</sub> -4-MePh	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	94	1	2,4-Ph <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
25	95	1	2,4-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	96	1	2,4-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
30	97	1	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	98	1	2,6-n-Pr <sub>2</sub> Ph	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
35	99	1	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	100	1	2,6-Et <sub>2</sub> Ph	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
40	101	1	2,6-t-Bu <sub>2</sub> Ph	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	102	1	2,6-Ph <sub>2</sub> Ph	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
45	103	1	2,6-Cl <sub>2</sub> Ph	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	104	1	2,6-Br <sub>2</sub> Ph	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
50	105	1	2,6-I <sub>2</sub> Ph	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	106	1	2,6-Hr <sub>2</sub> -4-MePh	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
55	107	1	2,4-Ph <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	108	1	2,4-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1

60

65

ES 2 357 737 T3

5	109	1	2,4-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	110	1	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	111	1	2,6-n-Pr <sub>2</sub> Ph	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
10	112	1	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	113	1	2,6-Et <sub>2</sub> Ph	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
15	114	1	2,6-t-Bu <sub>2</sub> Ph	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	115	1	2,6-Ph <sub>2</sub> Ph	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
20	116	1	2,6-Cl <sub>2</sub> Ph	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	117	1	2,6-Br <sub>2</sub> Ph	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
25	118	1	2,6-I <sub>2</sub> Ph	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	119	1	2,6-Br <sub>2</sub> -4-MePh	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
30	120	1	2,4-Ph <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	121	1	2,4-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
35	122	1	2,4-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	123	2	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
40	124	2	2,6-n-Pr <sub>2</sub> Ph	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	125	2	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
45	126	2	2,6-Et <sub>2</sub> Ph	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	127	2	2,6-t-Bu <sub>2</sub> Ph	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
50	128	2	2,6-Ph <sub>2</sub> Ph	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	129	2	2,6-Cl <sub>2</sub> Ph	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
55	130	2	2,6-Br <sub>2</sub> Ph	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	131	2	2,6-I <sub>2</sub> Ph	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1

60

65

ES 2 357 737 T3

	132	2	2,6-Br <sub>2</sub> -4-MePh	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
5	133	2	2,4-Ph <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	134	2	2,4-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
10	135	2	2,4-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	136	2	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
15	137	2	2,6-n-Pr <sub>2</sub> Ph	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	138	2	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
20	139	2	2,6-Et <sub>2</sub> Ph	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	140	2	2,6-t-Bu <sub>2</sub> Ph	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
25	141	2	2,6-Ph <sub>2</sub> Ph	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	142	2	2,6-Cl <sub>2</sub> Ph	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
30	143	2	2,6-Br <sub>2</sub> Ph	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	144	2	2,6-I <sub>2</sub> Ph	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
35	145	2	2,6-Br <sub>2</sub> -4-MePh	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	146	2	2,4-Ph <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
40	147	2	2,4-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	148	2	2,4-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
45	149	2	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	150	2	2,6-n-Pr <sub>2</sub> Ph	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
50	151	2	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	152	2	2,6-Et <sub>2</sub> Ph	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
55	153	2	2,6-t-Bu <sub>2</sub> Ph	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	154	2	2,6-Ph <sub>2</sub> Ph	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1

60

65

ES 2 357 737 T3

5	155	2	2,6-Cl <sub>2</sub> Ph	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	156	2	2,6-Br <sub>2</sub> Ph	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	157	2	2,6-I <sub>2</sub> Ph	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
10	158	2	2,6-Br <sub>2</sub> -4-MePh	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	159	2	2,4-Ph <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
15	160	2	2,4-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	161	2	2,4-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
20	162	0	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	163	0	2,6-n-Pr <sub>2</sub> Ph	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
25	164	0	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	165	0	2,6-Et <sub>2</sub> Ph	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
30	166	0	2,6-t-Bu <sub>2</sub> Ph	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	167	0	2,6-Ph <sub>2</sub> Ph	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
35	168	0	2,6-Cl <sub>2</sub> Ph	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	169	0	2,6-Br <sub>2</sub> Ph	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
40	170	0	2,6-I <sub>2</sub> Ph	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	171	0	2,6-Br <sub>2</sub> -4-MePh	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
45	172	0	2,4-Ph <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	173	0	2,4-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
50	174	0	2,4-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	175	1	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
55	176	1	2,6-n-Pr <sub>2</sub> Ph	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	177	1	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1

60

65

## ES 2 357 737 T3

5	178	1	2,6-Et <sub>2</sub> Ph	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	179	1	2,6-t-Bu <sub>2</sub> Ph	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	180	1	2,6-Ph <sub>2</sub> Ph	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
10	181	1	2,6-Cl <sub>2</sub> Ph	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	182	1	2,6-Br <sub>2</sub> Ph	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
15	183	1	2,6-I <sub>2</sub> Ph	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	184	1	2,6-Br <sub>2</sub> -4-MePh	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
20	185	1	2,4-Ph <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	186	1	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
25	187	1	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	188	2	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
30	189	2	2,6-n-Pr <sub>2</sub> Ph	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	190	2	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
35	191	2	2,6-Et <sub>2</sub> Ph	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	192	2	2,6-t-Bu <sub>2</sub> Ph	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
40	193	2	2,6-Ph <sub>2</sub> Ph	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	194	2	2,6-Cl <sub>2</sub> Ph	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
45	195	2	2,6-Br <sub>2</sub> Ph	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	196	2	2,6-I <sub>2</sub> Ph	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
50	197	2	2,6-Br <sub>2</sub> -4-MePh	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	198	2	2,4-Ph <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
55	199	2	2,4-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	200	2	2,4-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1

60

65

## ES 2 357 737 T3

	201	0	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	Me	Me	Me	N	N	0	1	1
5	202	0	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	Me	Me	Me	N	N	0	1	1
	203	1	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	Me	Me	Me	N	N	0	1	1
10	204	2	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	Me	Me	Me	N	N	0	1	1
	205	3	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	Me	Me	Me	N	N	0	1	1
15	206	0	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	H	Me	Me	N	N	0	1	1
	207	1	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	H	Me	Me	N	N	0	1	1
20	208	2	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	H	Me	Me	N	N	0	1	1
	209	3	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	H	Me	Me	N	N	0	1	1
25	210	0	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	An	Me	Me	N	N	0	1	1
	211	1	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	An	Me	Me	N	N	0	1	1
30	212	2	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	An	Me	Me	N	N	0	1	1
	213	3	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	An	Me	Me	N	N	0	1	1
35	214	0	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	Me	Me	Me	N	N	0	1	1
	215	1	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	Me	Me	Me	N	N	0	1	1
40	216	2	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	Me	Me	Me	N	N	0	1	1
	217	3	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	Me	Me	Me	N	N	0	1	1
45	218	0	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	H	Me	Me	N	N	0	1	1
	219	1	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	H	Me	Me	N	N	0	1	1
50	220	2	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	H	Me	Me	N	N	0	1	1
	221	3	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	H	Me	Me	N	N	0	1	1
55	222	0	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	An	Me	Me	N	N	0	1	1
	223	1	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	An	Me	Me	N	N	0	1	1

60

65

## ES 2 357 737 T3

	224	2	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	An	Me	Me	N	N	0	1	1
5	225	3	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	An	Me	Me	N	N	0	1	1
	226	0	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	Me	Me	Me	N	N	0	1	1
10	227	1	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	Me	Me	Me	N	N	0	1	1
	228	2	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	Me	Me	Me	N	N	0	1	1
15	229	3	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	Me	Me	Me	N	N	0	1	1
	230	0	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	H	Me	Me	N	N	0	1	1
20	231	1	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	H	Me	Me	N	N	0	1	1
	232	2	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	H	Me	Me	N	N	0	1	1
25	233	3	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	H	Me	Me	N	N	0	1	1
	234	0	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	An	Me	Me	N	N	0	1	1
30	235	1	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	An	Me	Me	N	N	0	1	1
	236	2	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	An	Me	Me	N	N	0	1	1
35	237	3	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	An	Me	Me	N	N	0	1	1
	238	0	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	Me	N/A	N/A	P	O	1	0	1
40	239	0	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	Me	N/A	N/A	P	O	1	0	1
	240	0	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	H	N/A	N/A	P	O	1	0	1
45	241	0	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	H	N/A	N/A	P	O	1	0	1
	242	0	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	An	N/A	N/A	P	O	1	0	1
50	243	0	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	An	N/A	N/A	P	O	1	0	1
	244	0	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	j	N/A	N/A	P	O	1	0	1
55	245	0	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	j	N/A	N/A	P	O	1	0	1
	246	0	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	k	N/A	N/A	P	O	1	0	1

60

65

ES 2 357 737 T3

	247	0	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	k	N/A	N/A	P	O	1	0	1
5	248	1	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	249	2	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
10	250	3	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	251	0	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
15	252	1	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	253	2	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	He	N/A	N/A	N	N	0	0	1
20	254	3	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	He	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	255	0	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
25	256	1	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	257	2	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
30	258	3	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	259	0	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
35	260	1	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	261	2	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
40	262	3	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	263	0	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
45	264	1	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	265	2	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
50	266	3	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	267	0	Ph	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
55	268	0	Ph	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	269	0	Ph	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
60	270	0	Ph	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
65											

## ES 2 357 737 T3

	271	0	Ph	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
5	272	0	Ph	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	273	0	Ph	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
10	274	0	Ph	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	275	0	Ph	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	276	0	Ph	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
15	277	0	2-PhPh	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	278	0	2-PhPh	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
20	279	0	2-PhPh	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	280	0	2-PhPh	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	281	0	2-PhPh	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
25	282	0	2-PhPh	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	283	0	2-PhPh	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
30	284	0	2-PhPh	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	285	0	2-PhPh	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
35	286	0	2-PhPh	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	287	0	2,6-EtPh	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	288	0	2,6-EtPh	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
40	289	0	2,6-EtPh	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	290	0	2,6-EtPh	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
45	291	0	2,6-EtPh	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	292	0	2,6-EtPh	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	293	0	2,6-EtPh	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
50	294	0	2,6-EtPh	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	295	0	2,6-EtPh	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
55	296	0	2-t-BuPh	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1

60

65

## ES 2 357 737 T3

	297	0	2-t-BuPh	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
5	298	0	2-t-BuPh	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	299	0	2-t-BuPh	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
10	300	0	2-t-BuPh	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	301	0	2-t-BuPh	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	302	0	2-t-BuPh	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
15	303	0	2-t-BuPh	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	304	0	2-t-BuPh	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
20	305	0	2-t-BuPh	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	306	0	1-Np	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	307	0	1-Np	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
25	308	0	1-Np	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	309	0	1-Np	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
30	310	0	1-Np	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	311	0	PhMe	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	312	0	PhMe	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
35	313	0	PhMe	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	314	0	PhMe	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
40	315	0	PhMe	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	316	0	PhMe	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
45	317	0	PhMe	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	318	0	PhMe	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	319	0	PhMe	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
50	320	0	PhMe	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	321	0	PhMe	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
55	322	0	PhMe	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1

60

65

## ES 2 357 737 T3

	323	0	PhMe	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
5	324	0	PhMe	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	325	0	PhMe	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
10	326	0	Ph <sub>2</sub> Me	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	327	0	Ph <sub>2</sub> Me	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
15	328	0	Ph <sub>2</sub> Me	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	329	0	Ph <sub>2</sub> Me	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
20	330	0	Ph <sub>2</sub> Me	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	331	0	Ph <sub>2</sub> Me	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
25	332	0	Ph <sub>2</sub> Me	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	333	0	Ph <sub>2</sub> Me	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
30	334	0	Ph <sub>2</sub> Me	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	335	0	Ph <sub>2</sub> Me	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
35	336	0	Ph	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	337	0	Ph	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
40	338	0	Ph	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	339	0	Ph	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
45	340	0	Ph	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	341	0	2-PhPh	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
50	342	0	2-PhPh	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	343	0	2-PhPh	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
55	344	0	2-i-Pr-6-MePh	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
	345	0	2-i-Pr-6-MePh	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
60	346	0	2-i-Pr-6-MePh	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
65	347	0	2-i-Pr-6-MePh	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1

ES 2 357 737 T3

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40

348	0	2-i-Pr-6-MePh	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
349	0	2,5-t-BuPh	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
350	0	2,5-t-BuPh	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
351	0	2,5-t-BuPh	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
352	0	2,6-EtPh	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
353	0	2,6-EtPh	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
354	0	2,6-EtPh	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
355	0	2,6-EtPh	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
356	0	2,6-EtPh	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
357	0	1-Np	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
358	0	1-Np	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
359	0	1-Np	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
360	0	1-Np	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
361	0	1-Np	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1
362	0	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	H	N/A	N/A	N	N	0	0	1
363	0	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	Me	N/A	N/A	N	N	0	0	1
364	0	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	An	N/A	N/A	N	N	0	0	1
365	0	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	j	N/A	N/A	N	N	0	0	1
366	0	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	k	N/A	N/A	N	N	0	0	1

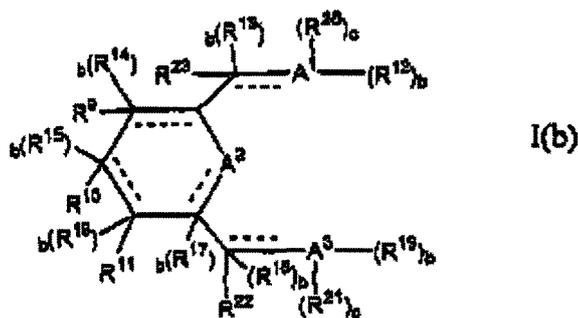
Nota - En la tabla la, arriba, se usan las siguientes convenciones y abreviaturas. Para R1 y R4, cuando un anillo de fenilo sustituido está presente, la cantidad de sustitución se indica mediante el número de números indicando las posiciones en el anillo de fenilo, como, por ejemplo, 2,6-iPr<sub>2</sub>PH representa 2,6-diisopropil fenilo; iPr = isopropilo; Pr=propil; Me = metilo; Et = etilo; t-Bu = terc-butilo; Ph = fenilo; Np = naftilo; An = 1,8-naftaleno; j es el grupo -C(Me)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(Me)<sub>2</sub>-; e=el grupo (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Me y N/A = no aplicable.

k= -SCH<sub>2</sub>CH

50

Los típicos compuestos formadores de ligando también se pueden representar por la fórmula:

55



65

# ES 2 357 737 T3

donde:

$R^{20}$  y  $R^{21}$  se seleccionan cada uno independientemente a partir de hidrógeno, o un grupo arilo sustituido o no sustituido donde dicha sustitución es un alquilo o un grupo hetero funcional el cual es inerte con respecto a la polimerización contemplada;

$R^{22}$  y  $R^{23}$  se seleccionan cada uno independientemente a partir de hidrógeno, un hidrocarbilo  $C_1-C_{20}$  (preferiblemente  $C_1-C_6$ ) sustituido o no sustituido como, por ejemplo, alquilo (metilo, etilo, propilo, pentilo y similares); arilo (fenilo, toluilo y similares) o un grupo hetero funcional el cual es inerte con respecto a la polimerización (p. ej., nitro, halo y similares);

$R^9$  a  $R^{19}$  se seleccionan cada uno independientemente a partir de hidrógeno, un hidrocarbilo  $C_1-C_{20}$  sustituido o no sustituido o un grupo hetero funcional inerte, todos como se ha descrito anteriormente para  $R^{23}$ ;

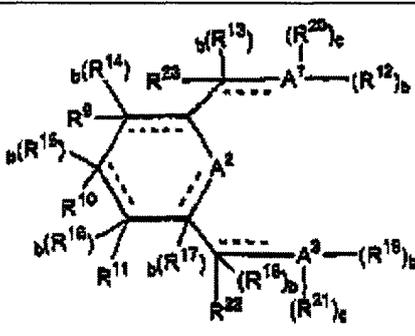
b y c son cada uno independientemente 0 ó 1 y representan si su grupo R asociado está presente o no; y

cada  $A^1$ ,  $A^2$  y  $A^3$  se selecciona independientemente tal y como se define en relación con A de la fórmula I(a) arriba.

Compuestos preferidos de I(b) son aquellos donde cada  $R^{19}$ ,  $R^{10}$  y  $R^{11}$  son hidrógeno; b es 0, c es 1, y  $R^{23}$  y  $R^{22}$  se seleccionan cada uno independientemente a partir de halógeno, hidrógeno o un  $C_1-C_6$  alquilo, preferiblemente cada uno se selecciona independientemente a partir de metilo o hidrógeno; y donde  $R^{20}$  y  $R^{21}$  de I(b) son cada uno un grupo arilo o arilo sustituido, preferiblemente donde el arilo contiene sustitución en la posición 2, las posiciones 2,6 o las posiciones 2,4,6 las cuales se seleccionan de un alquilo  $C_1-C_6$  (de la forma más preferible  $C_1-C_3$ ) y las posiciones restantes se seleccionan cada una independientemente a partir de hidrógeno (de la forma más preferible), halógeno o un alquilo  $C_1-C_6$  (preferiblemente  $C_1-C_3$ ).

Ejemplos ilustrativos de compuestos de ligando los cuales son útiles a la hora de suministrar la composición de catalizador de la presente invención son compuestos de la fórmula I(b) teniendo la siguiente combinación de grupos mostrada en la tabla Ib abajo:

TABLA Ib



I(b)

#	$R^{20}/R^{21}$	$R^{22}/R^{23}$	$R^9$	$R^{10}$	$R^{11}$	$A^1$	$A^2$	$A^3$	b	c
1	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	Me	H	H	H	N	N	N	0	1

## ES 2 357 737 T3

2	2,6-n-Pr <sub>2</sub> Ph	Me	H	H	H	N	N	N	0	1	
3	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	Me	H	H	H	N	N	N	0	1	
5	4	2,4-,6-Me <sub>3</sub> Ph	Me	H	H	H	N	N	N	0	1
5	5	2-t-BuPh	Me	H	H	H	N	N	N	0	1
6	6	2-Et-Ph	Me	H	H	H	N	N	N	0	1
10	7	2-Me-Ph	Me	H	H	H	N	N	N	0	1
8	8	Ph	Me	H	H	H	N	N	N	0	1
9	9	2,6-Et <sub>2</sub> Ph	Me	H	H	H	N	N	N	0	1
15	10	2,6-t-Bu <sub>2</sub> Ph	Me	H	H	H	N	N	N	0	1
11	11	2,6-Ph <sub>2</sub> Ph	Me	H	H	H	N	N	N	0	1
12	12	2,6-Cl <sub>2</sub> Ph	Me	H	H	H	N	N	N	0	1
20	13	2,6-Br <sub>2</sub> Ph	Me	H	H	H	N	N	N	0	1
14	14	2,6-I <sub>2</sub> Ph	Me	H	H	H	N	N	N	0	1
15	15	2,6-Br <sub>2</sub> -4-MePh	Me	H	H	H	N	N	N	0	1
25	16	2,4-Ph <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	Me	H	H	H	N	N	N	0	1
17	17	2,5-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N	Me	H	H	H	N	N	N	0	1
18	18	2,5-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N	Me	H	H	H	N	N	N	0	1
30	19	2,4-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	Me	H	H	H	N	N	N	0	1
20	20	2,4-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	Me	H	H	H	N	N	N	0	1
21	21	2,3,4,5,6-Me <sub>5</sub> Ph	Me	H	H	H	N	N	N	0	1
35	22	(2-t-BuMe <sub>2</sub> Sil)Bz	Me	H	H	H	N	N	N	0	1
23	23	(2-Me <sub>3</sub> Sil)Bz	Me	H	H	H	N	N	N	0	1
40	24	(2-PhMe <sub>2</sub> Sil)Bz	Me	H	H	H	N	N	N	0	1
25	25	(2-PhMeSil)Bz	Me	H	H	H	N	N	N	0	1
26	26	(2-Me <sub>2</sub> Sil)Bz	Me	H	H	H	N	N	N	0	1
45	27	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	Me	H	X	H	N	N	N	0	1
28	28	2,6-n-Pr <sub>2</sub> Ph	Me	H	X	H	N	N	N	0	1
29	29	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	Me	H	X	H	N	N	N	0	1
50	30	2,4-,6-Me <sub>3</sub> Ph	Me	H	X	H	N	N	N	0	1
31	31	2-t-BuPh	Me	H	X	H	N	N	N	0	1
32	32	2-Et-Ph	Me	H	X	H	N	N	N	0	1
55	33	2-Me-Ph	Me	H	X	H	N	N	N	0	1
34	34	Ph	Me	H	X	H	N	N	N	0	1
35	35	2,6-Et <sub>2</sub> Ph	Me	H	X	H	N	N	N	0	1
60	36	2,6-t-Bu <sub>2</sub> Ph	Me	H	X	H	N	N	N	0	1

ES 2 357 737 T3

37	2,6-Ph <sub>2</sub> Ph	Me	H	X	H	N	N	N	0	1
38	2,6-Cl <sub>2</sub> Ph	Me	H	X	H	N	N	N	0	1
39	2,6-Br <sub>2</sub> Ph	Me	H	X	H	N	N	N	0	1
40	2,6-I <sub>2</sub> Ph	Me	H	X	H	N	N	N	0	1
41	2,6-Br <sub>2</sub> -MePh	Me	H	X	H	N	N	N	0	1
42	2,4-Ph <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	Me	H	X	H	N	N	N	0	1
43	2,5-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N	Me	H	X	H	N	N	N	0	1
44	2,5-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N	Me	H	X	H	N	N	N	0	1
45	2,4-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	Me	H	X	H	N	N	N	0	1
46	2,4-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	Me	H	X	H	N	N	N	0	1
47	2,3,4,5,6-Me <sub>5</sub> Ph	Me	H	X	H	N	N	N	0	1
48	(2-t-BuMe <sub>2</sub> Sil)Bz	Me	H	X	H	N	N	N	0	1
49	(2-Me <sub>3</sub> Sil)Bz	Me	H	X	H	N	N	N	0	1
50	(2-PhMe <sub>2</sub> Sil)Bz	Me	H	X	H	N	N	N	0	1
51	(2-PhMeSil)Bz	Me	H	X	H	N	N	N	0	1
52	(2-Me <sub>2</sub> Sil)Bz	Me	H	X	H	N	N	N	0	1
53	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	Me	H	R	H	N	N	N	0	1
54	2,6-n-Pr <sub>2</sub> Ph	Me	H	R	H	N	N	N	0	1
55	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	Me	H	R	H	N	N	N	0	1
56	2,4,6-Me <sub>3</sub> Ph	Me	H	R	H	N	N	N	0	1
57	2-t-BuPh	Me	H	R	H	N	N	N	0	1
58	2-Et-Ph	Me	H	R	H	N	N	N	0	1
59	2-Me-Ph	Me	H	R	H	N	N	N	0	1
60	Ph	Me	H	R	H	N	N	N	0	1
61	2,6-Et <sub>2</sub> Ph	Me	H	R	H	N	N	N	0	1
62	2,6-t-Bu <sub>2</sub> Ph	Me	H	R	H	N	N	N	0	1
63	2,6-Ph <sub>2</sub> Ph	Me	H	R	H	N	N	N	0	1
64	2,6-Cl <sub>2</sub> Ph	Me	H	R	H	N	N	N	0	1
65	2,6-Br <sub>2</sub> Ph	Me	H	R	H	N	N	N	0	1
66	2,6-I <sub>2</sub> Ph	Me	H	R	H	N	N	N	0	1
67	2,6-Br <sub>2</sub> -4-MePh	Me	H	R	H	N	N	N	0	1
68	2,4-Ph <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	Me	H	R	H	N	N	N	0	1
69	2,5-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N	Me	H	R	H	N	N	N	0	1
70	2,5-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N	Me	H	R	H	N	N	N	0	1
71	2,4-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	Me	H	R	H	N	N	N	0	1
72	2,4-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	Me	H	R	H	N	N	N	0	1
73	2,3,4,5,6-Me <sub>5</sub> Ph	Me	H	R	H	N	N	N	0	1

ES 2 357 737 T3

74	(2-t-BuMe <sub>2</sub> Sil)Bz	Me	H	R	H	N	N	N	0	1	
5	75	(2-Me <sub>3</sub> Sil)Bz	Me	H	R	H	N	N	N	0	1
76	(2-PhMe <sub>2</sub> Sil)Bz	Me	H	R	H	N	N	N	0	1	
77	(2-PhMeSil)Bz	Me	H	R	H	N	N	N	0	1	
78	(2-Me <sub>2</sub> Sil)Bz	Me	H	R	H	N	N	N	0	1	
10	79	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	Me	R	R	R	N	N	N	0	1
80	2,6-n-Pr <sub>2</sub> Ph	Me	R	R	R	N	N	N	0	1	
81	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	Me	R	R	R	N	N	N	0	1	
15	82	2,4-,6-Me <sub>3</sub> Ph	Me	R	R	R	N	N	N	0	1
83	2-t-BuPh	Me	R	R	R	N	N	N	0	1	
84	2-Et-Ph	Me	R	R	R	N	N	N	0	1	
20	85	2-Me-Ph	Me	R	R	R	N	N	N	0	1
86	Ph	Me	R	R	R	N	N	N	0	1	
87	2,6-Et <sub>2</sub> Ph	Me	R	R	R	N	N	N	0	1	
25	88	2,6-t-Bu <sub>2</sub> Ph	Me	R	R	R	N	N	N	0	1
89	2,6-Ph <sub>2</sub> Ph	Me	R	R	R	N	N	N	0	1	
90	2,6-Cl <sub>2</sub> Ph	Me	R	R	R	N	N	N	0	1	
30	91	2,6-Br <sub>2</sub> Ph	Me	R	R	R	N	N	N	0	1
92	2,6-I <sub>2</sub> Ph	Me	R	R	R	N	N	N	0	1	
35	93	2,6-Br <sub>2</sub> -4-MePh	Me	R	R	R	N	N	N	0	1
94	2,4-Ph <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	Me	R	R	R	N	N	N	0	1	
95	2,5-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N	Me	R	R	R	N	N	N	0	1	
96	2,5-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N	Me	R	R	R	N	N	N	0	1	
40	97	2,4-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	Me	R	R	R	N	N	N	0	1
98	2,4-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	Me	R	R	R	N	N	N	0	1	
99	2,3,4,5,6-Me <sub>5</sub> Ph	Me	R	R	R	N	N	N	0	1	
45	100	(2-t-BuMe <sub>2</sub> Sil)Bz	Me	R	R	R	N	N	N	0	1
101	(2-Me <sub>3</sub> Sil)Bz	Me	R	R	R	N	N	N	0	1	
102	(2-PhMe <sub>2</sub> Sil)Bz	Me	R	R	R	N	N	N	0	1	
103	(2-PhMeSil)Bz	Me	R	R	R	N	N	N	0	1	
50	104	(2-Me <sub>2</sub> Sil)Bz	Me	R	R	R	N	N	N	0	1
105	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	H	H	H	H	N	N	N	0	1	
106	2,6-n-Pr <sub>2</sub> Ph	H	H	H	H	N	N	N	0	1	
55	107	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	H	H	H	H	N	N	N	0	1
108	2,4-,6-Me <sub>3</sub> Ph	H	H	H	H	N	N	N	0	1	
109	2-t-BuPh	H	H	H	H	N	N	N	0	1	
60	110	2-Et-Ph	H	H	H	H	N	N	N	0	1

65

## ES 2 357 737 T3

	111	2-Me-Ph	H	H	H	H	N	N	N	0	1
5	112	Ph	H	H	H	H	N	N	N	0	1
	113	2,6-Et <sub>2</sub> Ph	H	H	H	H	N	N	N	0	1
	114	2,6-t-Bu <sub>2</sub> Ph	H	H	H	H	N	N	N	0	1
	115	2,6-Ph <sub>2</sub> Ph	H	H	H	H	N	N	N	0	1
10	116	2,6-Cl <sub>2</sub> Ph	H	H	H	H	N	N	N	0	1
	117	2,6-Br <sub>2</sub> Ph	H	H	H	H	N	N	N	0	1
	118	2,6-I <sub>2</sub> Ph	H	H	H	H	N	N	N	0	1
15	119	2,6-Br <sub>2</sub> -4-MePh	H	H	H	H	N	N	N	0	1
	120	2,4-Ph <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	H	H	H	H	N	N	N	0	1
	121	2,5-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N	H	H	H	H	N	N	N	0	1
20	122	2,5-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N	H	H	H	H	N	N	N	0	1
	123	2,4-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	H	H	H	H	N	N	N	0	1
	124	2,4-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	H	H	H	H	N	N	N	0	1
25	125	2,3,4,5,6-Me <sub>5</sub> Ph	H	H	H	H	N	N	N	0	1
	126	(2-t-BuMe <sub>2</sub> Sil)Bz	H	H	H	H	N	N	N	0	1
	127	(2-Me <sub>3</sub> Sil)Bz	H	H	H	H	N	N	N	0	1
	128	(2-PhMe <sub>2</sub> Sil)Bz	H	H	H	H	N	N	N	0	1
30	129	(2-PhMeSil)Bz	H	H	H	H	N	N	N	0	1
	130	(2-Me <sub>2</sub> Sil)Bz	H	H	H	H	N	N	N	0	1
	131	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	H	H	X	H	N	N	N	0	1
35	132	2,6-n-Pr <sub>2</sub> Ph	H	H	X	H	N	N	N	0	1
	133	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	H	H	X	H	N	N	N	0	1
	134	2,4-,6-Me <sub>3</sub> Ph	H	H	X	H	N	N	N	0	1
40	135	2-t-BuPh	H	H	X	H	N	N	N	0	1
	136	2-Et-Ph	H	H	X	H	N	N	N	0	1
	137	2-Me-Ph	H	H	X	H	N	N	N	0	1
45	138	Ph	H	H	X	H	N	N	N	0	1
	139	2,6-Et <sub>2</sub> Ph	H	H	X	H	N	N	N	0	1
	140	2,6-t-Bu <sub>2</sub> Ph	H	H	X	H	N	N	N	0	1
50	141	2,6-Ph <sub>2</sub> Ph	H	H	X	H	N	N	N	0	1
	142	2,6-Cl <sub>2</sub> Ph	H	H	X	H	N	N	N	0	1
	143	2,6-Br <sub>2</sub> Ph	H	H	X	H	N	N	N	0	1
	144	2,6-I <sub>2</sub> Ph	H	H	X	H	N	N	N	0	1
55	145	2,6-Br <sub>2</sub> -4-MePh	H	H	X	H	N	N	N	0	1
	146	2,4-Ph <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	H	H	X	H	N	N	N	0	1
60	147	2,5-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N	H	H	X	H	N	N	N	0	1

65

## ES 2 357 737 T3

	148	2,5-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N	H	H	X	H	N	N	N	0	1
	149	2,4-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	H	H	X	H	N	N	N	0	1
5	150	2,4-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	H	H	X	H	N	N	N	0	1
	151	2,3,4,5,6-Me <sub>5</sub> Ph	H	H	X	H	N	N	N	0	1
	152	(2-t-BuMe <sub>2</sub> Sil)Bz	H	H	X	H	N	N	N	0	1
10	153	(2-Me <sub>3</sub> Sil)Bz	H	H	X	H	N	N	N	0	1
	154	(2-PhMe <sub>2</sub> Sil)Bz	H	H	X	H	N	N	N	0	1
	155	(2-PhMeSil)Bz	H	H	X	H	N	N	N	0	1
15	156	(2-Me <sub>2</sub> Sil)Bz	H	H	X	H	N	N	N	0	1
	157	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	H	H	R	H	N	N	N	0	1
	158	2,6-n-Pr <sub>2</sub> Ph	H	H	R	H	N	N	N	0	1
20	159	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	H	H	R	H	N	N	N	0	1
	160	2,4-,6-Me <sub>3</sub> Ph	H	H	R	H	N	N	N	0	1
	161	2-t-BuPh	H	H	R	H	N	N	N	0	1
25	162	2-Et-Ph	H	H	R	H	N	N	N	0	1
	163	2-Me-Ph	H	H	R	H	N	N	N	0	1
	164	Ph	H	H	R	H	N	N	N	0	1
	165	2,6-Et <sub>2</sub> Ph	H	H	R	H	N	N	N	0	1
30	166	2,6-t-Bu <sub>2</sub> Ph	H	H	R	H	N	N	N	0	1
	167	2,6-Ph <sub>2</sub> Ph	H	H	R	H	N	N	N	0	1
	168	2,6-Cl <sub>2</sub> Ph	H	H	R	H	N	N	N	0	1
35	169	2,6-Br <sub>2</sub> Ph	H	H	R	H	N	N	N	0	1
	170	2,6-I <sub>2</sub> Ph	H	H	R	H	N	N	N	0	1
	171	2,6-Br <sub>2</sub> -4-MePh	H	H	R	H	N	N	N	0	1
40	172	2,4-Ph <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	H	H	R	H	N	N	N	0	1
	173	2,5-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N	H	H	R	H	N	N	N	0	1
	174	2,5-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N	H	H	R	H	N	N	N	0	1
45	175	2,4-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	H	H	R	H	N	N	N	0	1
	176	2,4-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	H	H	R	H	N	N	N	0	1
	177	2,3,4,5,6-Me <sub>5</sub> Ph	H	H	R	H	N	N	N	0	1
50	178	(2-t-BuMe <sub>2</sub> Sil)Bz	H	H	R	H	N	N	N	0	1
	179	(2-Me <sub>3</sub> Sil)Bz	H	H	R	H	N	N	N	0	1
	180	(2-PhMe <sub>2</sub> Sil)Bz	H	H	R	H	N	N	N	0	1
	181	(2-PhMeSil)Bz	H	H	R	H	N	N	N	0	1
55	182	(2-Me <sub>2</sub> Sil)Bz	H	H	R	H	N	N	N	0	1
	183	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	H	R	R	R	N	N	N	0	1
	184	2,6-n-Pr <sub>2</sub> Ph	H	R	R	R	N	N	N	0	1

60

65

ES 2 357 737 T3

	185	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	H	R	R	R	N	N	N	0	1
	186	2,4-,6-Me <sub>3</sub> Ph	H	R	R	R	N	N	N	0	1
5	187	2-t-BuPh	H	R	R	R	N	N	N	0	1
	188	2-Et-Ph	H	R	R	R	N	N	N	0	1
	189	2-Me-Ph	H	R	R	R	N	N	N	0	1
10	190	Ph	H	R	R	R	N	N	N	0	1
	191	2,6-Et <sub>2</sub> Ph	H	R	R	R	N	N	N	0	1
	192	2,6-t-Bu <sub>2</sub> Ph	H	R	R	R	N	N	N	0	1
15	193	2,6-Ph <sub>2</sub> Ph	H	R	R	R	N	N	N	0	1
	194	2,6-Cl <sub>2</sub> Ph	H	R	R	R	N	N	N	0	1
	195	2,6-Br <sub>2</sub> Ph	H	R	R	R	N	N	N	0	1
20	196	2,6-I <sub>2</sub> Ph	H	R	R	R	N	N	N	0	1
	197	2,6-Br <sub>2</sub> -4-MePh	H	R	R	R	N	N	N	0	1
	198	2,4-Ph <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	H	R	R	R	N	N	N	0	1
	199	2,5-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N	H	R	R	R	N	N	N	0	1
25	200	2,5-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N	H	R	R	R	N	N	N	0	1
	201	2,4-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	H	R	R	R	N	N	N	0	1
	202	2,4-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	H	R	R	R	N	N	N	0	1
30	203	2,3,4,5,6-Me <sub>5</sub> Ph	H	R	R	R	N	N	N	0	1
	204	(2-t-BuMe <sub>2</sub> Sil)Bz	H	R	R	R	N	N	N	0	1
	205	(2-Me <sub>3</sub> Sil)Bz	H	R	R	R	N	N	N	0	1
35	206	(2-PhMe <sub>2</sub> Sil)Bz	H	R	R	R	N	N	N	0	1
	207	(2-PhMeSil)Bz	H	R	R	R	N	N	N	0	1
	208	(2-Me <sub>2</sub> Sil)Bz	H	R	R	R	N	N	N	0	1
40	209	NA	Me	H	H	H	O	N	O	0	0
	210	NA	Me	H	Me	H	O	N	O	0	0
	211	NA	Ph	H	H	H	O	N	O	0	0
45	212	NA	Ph	H	Me	H	O	N	O	0	0
	213	NA	Me	H	H	H	O	N	O	0	0
	214	NA	Me	H	Me	H	O	N	O	0	0
	215	NA	i-Pr	H	H	H	O	N	O	0	0
50	216	NA	i-Pr	H	Me	H	O	N	O	0	0
	217	NA	i-Pr	Me	Me	Me	O	N	O	0	0
	218	NA	Ph	H	H	H	O	N	O	0	0
55	219	NA	Ph	H	Me	H	O	N	O	0	0
	220	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	Me	H	H	H	O	N	P	0	1
	221	2,6-n-Pr <sub>2</sub> Ph	Me	H	H	H	O	N	P	0	1

60

65

ES 2 357 737 T3

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

222	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	Me	H	H	H	O	N	P	0	1
223	2,4-,6-Me <sub>3</sub> Ph	Me	H	H	H	O	N	P	0	1
224	2-t-BuPh	Me	H	H	H	O	N	P	0	1
225	2-Et-Ph	Me	H	H	H	O	N	P	0	1
226	2-Me-Ph	Me	H	H	H	O	N	P	0	1
227	Ph	Me	H	H	H	O	N	P	0	1
228	2,6-Et <sub>2</sub> Ph	Me	H	H	H	O	N	P	0	1
229	2,6-t-Bu <sub>2</sub> Ph	Me	H	H	H	O	N	P	0	1
230	2,6-Ph <sub>2</sub> Ph	Me	H	H	H	O	N	P	0	1
231	2,6-Cl <sub>2</sub> Ph	Me	H	H	H	O	N	P	0	1
232	2,6-Br <sub>2</sub> Ph	Me	H	H	H	O	N	P	0	1
233	2,6-I <sub>2</sub> Ph	Me	H	H	H	O	N	P	0	1
234	2,6-Br <sub>2</sub> -4-MePh	Me	H	H	H	O	N	P	0	1
235	2,4-Ph <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	Me	H	H	H	O	N	P	0	1
236	2,5-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N	Me	H	H	H	O	N	P	0	1
237	2,5-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N	Me	H	H	H	O	N	P	0	1
238	2,4-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	Me	H	H	H	O	N	P	0	1
239	2,4-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	Me	H	H	H	O	N	P	0	1
240	2,3,4,5,6-Me <sub>5</sub> Ph	Me	H	H	H	O	N	P	0	1
241	(2-t-BuMe <sub>2</sub> Sil)Bz	Me	H	H	H	O	N	P	0	1
242	(2-Me <sub>3</sub> Sil)Bz	Me	H	H	H	O	N	P	0	1
243	(2-PhMe <sub>2</sub> Sil)Bz	Me	H	H	H	O	N	P	0	1
244	(2-PhMeSil)Bz	Me	H	H	H	O	N	P	0	1
245	(2-Me <sub>2</sub> Sil)Bz	Me	H	H	H	O	N	P	0	1
246	2,6-i-Pr <sub>2</sub> Ph	H	H	H	H	O	N	P	0	1
247	2,6-n-Pr <sub>2</sub> Ph	H	H	H	H	O	N	P	0	1
248	2,6-Me <sub>2</sub> Ph	H	H	H	H	O	N	P	0	1
249	2,4-,6-Me <sub>3</sub> Ph	H	H	H	H	O	N	P	0	1
250	2-t-BuPh	H	H	H	H	O	N	P	0	1
251	2-Et-Ph	H	H	H	H	O	N	P	0	1
252	2-Me-Ph	H	H	H	H	O	N	P	0	1
253	Ph	H	H	H	H	O	N	P	0	1
254	2,6-Et <sub>2</sub> Ph	H	H	H	H	O	N	P	0	1
255	2,6-t-Bu <sub>2</sub> Ph	H	H	H	H	O	N	P	0	1
256	2,6-Ph <sub>2</sub> Ph	H	H	H	H	O	N	P	0	1
257	2,6-Cl <sub>2</sub> Ph	H	H	H	H	O	N	P	0	1
258	2,6-Br <sub>2</sub> Ph	H	H	H	H	O	N	P	0	1

## ES 2 357 737 T3

259	2,6-I <sub>2</sub> Ph	H	H	H	H	O	N	P	0	1
260	2,6-Br <sub>2</sub> -4-MePh	H	H	H	H	O	N	P	0	1
261	2,4-Ph <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	H	H	H	H	O	N	P	0	1
262	2,5-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N	H	H	H	H	O	N	P	0	1
263	2,5-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N	H	H	H	H	O	N	P	0	1
264	2,4-i-Pr <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	H	H	H	H	O	N	P	0	1
265	2,4-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N	H	H	H	H	O	N	P	0	1
266	2,3,4,5,6-Me <sub>5</sub> Ph	H	H	H	H	O	N	P	0	1
267	(2-t-BuMe <sub>2</sub> Sil)Bz	H	H	H	H	O	N	P	0	1
268	(2-Me <sub>3</sub> Sil)Bz	H	H	H	H	O	N	P	0	1
269	(2-PhMe <sub>2</sub> Sil)Bz	H	H	H	H	O	N	P	0	1
270	(2-PhMeSil)Bz	H	H	H	H	O	N	P	0	1
271	(2-Me <sub>2</sub> Sil)Bz	H	H	H	H	O	N	P	0	1
NA =No Aplicable										

En la tabla Ib Bz = bencilo; Sil = siloxil; iPrf = isopropilfenil; T-Bu = terc-butilo; Me<sub>2</sub> = dimetil, Me<sub>3</sub> = trimetil, X=F, Cl, Br, o I. R= independientemente seleccionado a partir de hidrógeno, un hidrocarbilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> sustituido o no sustituido o grupo arilo o arilo sustituido, preferiblemente donde el arilo contiene sustitución en la posición 2, las posiciones 2,6 o las posiciones 2,4,6 las cuales se seleccionan a partir de un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (de la forma más preferible C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) y las posiciones restantes se seleccionan cada una independientemente a partir de hidrógeno (de la manera más preferida), halógeno o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (preferiblemente C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>).

El compuesto de metal de transición que se puede usar adecuadamente como el componente II del proceso definido aquí arriba se puede representar por la fórmula general:



donde

a es un número entero de 0, 1 ó 2 para proporcionar un compuesto neutral. Así, la suma de "a" mas 2 es igual al estado de oxidación (X) del metal M; y

M representa al menos uno de los Grupos del 3 al 10 de los metales de transición de la Tabla Periódica, preferiblemente los metales de transición seleccionados a partir de Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt en el estado de oxidación +2 (a=0) o +3 (a=1) o Ti, V, Cr, Mn, Zr, Hf en los estados de oxidación +2 (a=0), +3 (a=1) o +4 (a=2), más preferiblemente un metal de transición tardío del Grupo 8 a 10 seleccionado de entre hierro, cobalto, níquel o paladio y de la forma más preferible hierro o cobalto; y cada L y, donde sea aplicable, L' representa independientemente un grupo seleccionado de entre hidrógeno, halo (p. ej. Cl, Br y similares), y radical o grupo basado en hidrocarburos, tal como metilo, etilo, propilo (cada isómero), butilo (cada isómero), dimetil amina, 1,3-butadieno-1,4-diil, 1,4-pentadieno-1,5-diil, alquilenos C<sub>4</sub> o C<sub>5</sub> y similares, asociados a través de un enlace covalente a M, o los dos grupos L juntos representan un radical basado en hidrocarburo, preferiblemente un grupo hidrocarbilenos C<sub>3</sub> a C<sub>24</sub>, asociado mediante un enlace covalente o dativo a M, y el cual, junto con M, constituye una estructura de anillo o de anillo fusionado, típicamente una estructura de anillo heterocíclica de 3 a 7, preferiblemente de 4 a 7 elementos.

En determinados ejemplos, el compuesto de la fórmula II, además de los grupos L y L', pueden formar un enlace de quelato dativo débil con agua o un heteroátomo conteniendo compuesto orgánico tal como, por ejemplo, dimetoxietano, tetrahidrofurano, ciclooctadieno.

De un punto de vista práctico, se prefiere que L sea halógeno, por ejemplo, Cl, Br o I en el compuesto de metal de transición II de arriba. No obstante, puesto que L en este ejemplo es altamente eliminador de electrones, se ha creído de forma convencional que éste hace que para cualquier precatalizador formado sea más difícil de inducir activación del mismo. Así, se ha creído que el sistema de catalizador se puede activar por sustitución de los halógenos constituyendo L con grupos que son menos eliminadores de electrones, tales como los grupos de hidrocarbilo, por ejemplo, los grupos alquilo.



## ES 2 357 737 T3

del SiO<sub>2</sub> en el hidrogel que se forma está normalmente en el rango de típicamente entre aproximadamente un 15 y aproximadamente un 40, preferiblemente entre aproximadamente un 20 y aproximadamente un 35, y de la forma más preferible entre aproximadamente un 30 y aproximadamente un 35 por ciento en peso, con el pH de este gel siendo de aproximadamente 1 a aproximadamente 9, preferiblemente 1 a aproximadamente 4. Se puede emplear un rango amplio de temperaturas de mezclado, siendo este rango típicamente de aproximadamente 20 a aproximadamente 50°C.

El lavado se realiza simplemente por inmersión del hidrogel recién formado en una corriente de agua de flujo continuo la cual desprende las sales indeseables, dejando detrás aproximadamente un 99,5% en peso de sílice puro (SiO<sub>2</sub>). El pH, la temperatura, y la duración del agua de lavado influirá sobre las propiedades físicas del sílice, tales como el área de superficie (AS) y el volumen de poro (VP). El gel de sílice lavado a 65-90°C a un pH de entre 8 y 9 durante 28-36 horas normalmente tiene una AS de entre 290-350 m<sup>2</sup>/g y forma aerogeles con un VP de 1,4 a 1,7 cc/gm. El gel de sílice lavado a un pH de entre 3 y 5 a 50-65°C durante 15-25 horas tendrá una AS de entre 700-850 m<sup>2</sup>/g y forma aerogeles con un VP de entre 0,6-1,3 cc/g.

Cuando se utiliza un Componente A de óxido inorgánico conteniendo al menos un 80% en peso de gel de sílice, el balance restante del Componente A de óxido inorgánico puede comprender varios componentes adicionales. Estos componentes adicionales pueden ser de dos tipos: a saber (1) los que se incorporan íntimamente en la estructura de gel tras la formación, por ejemplo, cogelificando gel de sílice con otro u otros materiales óxidos inorgánicos formadores de gel, y (2) aquellos materiales que se mezclan con partículas de gel de sílice antes de la molienda o después de la molienda en forma de compuesto acuoso justo antes del secado por atomización. Así, materiales que son incluibles en categoría de formadores son sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-titania-alúmina, y cogeles de sílice-alúmina-fosfato.

El componente de compuesto de cromo (también descrito aquí como sal precursora) descrito completamente aquí abajo puede hacerse parte de la estructura de gel por adición del precursor de cromo con el hidrogel de sílice antes de la molienda y/o justo antes de la aglomeración por secado por atomización. La sal precursora de cromo al igual que otro componente de gel de no-sílice empleado con gel de sílice se puede añadir en cualquier momento al compuesto acuoso a aglomerar. No obstante, es preferible que estos estén presentes en el gel de sílice durante o antes de la molienda como se describe de ahora en adelante, ya que estos serán menos propicios a alterar la morfología de aglomerado deseada después del secado por atomización cuando estos también se someten a molienda. Además, otros componentes del tipo (2) de arriba, también se pueden mezclar, en proporción ligera, con el hidrogel de sílice antes de la molienda y/o antes del secado por atomización incluyendo aquellos preparados separadamente a partir de óxidos inorgánicos, tales como óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de torio, por ejemplo, óxidos de los Grupos 4 y 16, al igual que otros ingredientes granulosos. Otros ingredientes granulosos que pueden estar presentes incluyen aquellos ingredientes teniendo propiedades catalíticas; no afectado de forma negativa por agua, secado por atomización o calcinación, así como óxidos o compuestos químicos finamente divididos, reconociendo, no obstante, que estos ingredientes no tienen ningún papel en el procedimiento de aglomeración. De forma similar, es posible añadir polvos o partículas de otros ingredientes a las partículas de hidrogel de sílice para impartir propiedades adicionales al aglomerado de soporte obtenido. Por consiguiente, además de los polvos o partículas teniendo propiedades catalíticas, se pueden añadir materiales que posean propiedades absorbentes, tales como zeolitas sintéticas.

También es posible añadir ingredientes al óxido inorgánico, los cuales se pueden eliminar después de la aglomeración para controlar porosidad dentro de un rango deseado. Tales agentes incluyen azufre, grafito, carbón de madera, y similares siendo particularmente útiles para este propósito.

En vista de lo anterior, el término “gel de sílice”, cuando se usa para describir las etapas del proceso hasta e incluyendo la aglomeración, se utiliza para incluir la inclusión opcional de los ingredientes de gel de no-sílice mencionados anteriormente que pueden estar presentes en el Componente A del aglomerado de soporte.

El Componente B formando el aglomerado de soporte es un material estratificado con una estructura tridimensional, el cual muestra los enlaces químicos más fuertes en sólo dos dimensiones. Más específicamente, los enlaces químicos más fuertes se forman en y dentro de planos bidimensionales los cuales se apilan uno encima del otro para formar un sólido tridimensional. Los planos bidimensionales se mantienen unidos por enlaces químicos más débiles que los reteniendo un plano individual junto y generalmente suben de fuerzas Van der Waals, interacciones electroestáticas, y unión de hidrógeno. Las interacciones electroestáticas se median por iones localizados entre los estratos y además, la unión de hidrógeno puede ocurrir entre estratos complementarios o se puede mediar por moléculas de conexión interlaminares.

Ejemplos representativos de materiales estratificados adecuados incluibles en el Componente B estratificado pueden ser amorfos o cristalinos, preferiblemente amorfos. Materiales para el Componente B estratificado adecuados incluyen arcilla, y minerales de arcilla.

La arcilla está normalmente compuesta de minerales de arcilla (es decir, sales de silicato cristalinas) como el principal constituyente. La arcilla o mineral de arcilla es normalmente un compuesto polimérico inorgánico de alta complejidad molecular constituido por una unidad tetrahedral en la cual un átomo de silicio central coordina átomos de oxígeno y una unidad octahedral en la cual un átomo central de aluminio, magnesio o hierro coordina oxígeno o hidróxido. Las estructuras esqueléticas de muchas arcillas o minerales de arcilla no son eléctricamente neutrales y tienen cargas positivas, o más típicamente, cargas negativas en sus superficies. Cuando poseen una superficie cargada negativamente, éstas tienen cationes en sus estructuras interlaminares para complementar tales cargas negativas. Tales

caciones interlaminares pueden sufrir un intercambio de iones debido a otros cationes. Una cuantificación de una capacidad de la arcilla para intercambiar cationes interlaminares se denomina como su capacidad de intercambio de cationes (CIC) y se representa por miliequivalentes (meq) por 100 g de arcilla. CIC difiere dependiendo del tipo de arcilla, y el Clay Handbook (Manual de la arcilla), segunda edición (compilado por la Japanese Clay Association (Asociación de la arcilla japonesa), publicado por Gihodo Shuppan K.K.) da la siguiente información: Kaolinita; 3 a 15 me/100 g, haloisita; 5 a 40 meq/100 g, montmorilonita; 80 a 150 meq/100 g, ilita; 10 a 40 meq/100 g, vermiculita; 100 a 150 meq/100 g, clorito; 10 a 40 meq/100 g, zeolita-attapulgita; 20 a 30 meq/100 g. Así, el componente B estratificado a usar en la presente invención, es un material, por ejemplo, arcilla o mineral de arcilla, típicamente teniendo su superficie cargada negativamente y preferiblemente también teniendo la capacidad para intercambiar cationes.

Así, los minerales de arcilla generalmente tienen la estructura de estrato característica anteriormente descrita, conteniendo entre los estratos, varios niveles de cargas negativas. En este aspecto, el mineral de arcilla es sustancialmente diferente de óxidos metálicos teniendo una estructura tridimensional tal como sílice, alúmina, y zeolita. Los minerales de arcilla se clasifican según los niveles de la carga negativa mencionada anteriormente para la fórmula química: (1) biofilita, kaolinita, dickalita, y talco teniendo la carga negativa de 0 (cero); (2) esmectita teniendo la carga negativa de entre -0,25 y -0,6, (3) vermiculita teniendo la carga negativa de entre -0,6 a -0,9; (4) mica teniendo la carga negativa de de aproximadamente -1, y (5) mica brittle con una carga negativa de aproximadamente -2. Cada uno de los grupos anteriores incluye varios minerales. Por ejemplo, el grupo esmectita incluye montmorilonita, beidellita, saponita, nontro-nita, hectorita, teniolita, suconita y análogos relacionados; el grupo mica incluye mica blanca, palagonita e illita. Estos minerales de arcilla existen en la naturaleza, y también se puede sintetizar artificialmente con una pureza más alta.

Cualquiera de los minerales de arcilla artificiales y naturales con una carga negativa inferior a 0 son útiles en la presente invención. La arcilla actualmente preferida es montmorilonita, por ejemplo, montmorilonita de sodio.

Además, las arcillas y los minerales de arcilla se pueden utilizar como tales sin someterlos a ningún tratamiento antes de la formación del soporte de éstos, o éstos se pueden tratar por trituración en molino de bolas, tamizado, tratamiento ácido o similar antes de tal formación. Además, éstos se pueden tratar para tener agua añadida y adsorbida o se pueden tratar para deshidratación bajo calentamiento antes de la formación del soporte. Éstos se pueden utilizar solos o en combinación como una mezcla de dos o más de éstos para la síntesis de activación de soporte.

El Componente B tiene preferiblemente un volumen de poro de los poros teniendo un diámetro de al menos 40 Å (p. ej., 40-1000 Å) según se mide por un método de intrusión de mercurio utilizando un porosímetro de mercurio de al menos 0,1 cc/g, más preferiblemente de 0,1 a 1 cc/g. El tamaño de partícula medio del Componente B puede variar típicamente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 50, preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 25, y de la forma más preferible de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 micras.

Aunque tales tratamientos nos se prefieren o requieren para obtener los beneficios de la presente invención y, por lo tanto, se pueden excluir, las arcillas adecuadas para el uso como Componente B del aglomerado de soporte se pueden someter a un pretratamiento con productos químicos antes o después de la formación de soporte. Ejemplos del pretratamiento químico incluyen el tratamiento con un ácido o alcali, el tratamiento con una sal, y el tratamiento con un compuesto inorgánico u orgánico. El último tratamiento puede resultar en la formación de un material compuesto.

El tratamiento de los minerales de arcilla con el ácido o alcali no sólo pueden eliminar impurezas del mineral, sino que también pueden eluir parte de los cationes metálicos a partir de la estructura cristalina de la arcilla, o pueden alterar de modo destructivo la estructura cristalina en una estructura amorfa.

Ejemplos de los ácidos usados para este propósito son los ácidos Brønstead, tales como los ácidos clorhídrico, sulfúrico, nítrico, acético y similares. Hidróxido sódico, hidróxido potásico e hidróxido cálcico se usan preferiblemente como químicos de alcali en el pretratamiento de alcali del mineral de arcilla.

En el caso donde el mineral de arcilla se pretrata con una sal o un compuesto inorgánico u orgánico para dar un material compuesto, la estructura cristalina se puede retener sustancialmente sin romperse y, más bien se puede obtener un producto que se ha modificado por intercambio de iones. Ejemplos de la compuestos de sal inorgánicos que se pueden utilizar en el pretratamiento con sales incluyen sales de haluro iónicas, tales como cloruro sódico, cloruro de potasio, litio, cloruro cloruro de magnesio, cloruro de aluminio, cloruro de hierro y cloruro amónico; sales de sulfato, tal como sulfato de sodio, sulfato de potasio, sulfato de aluminio y sulfato amónico; sales carbonatas, tal como carbonato potásico, carbonato de sodio y carbonato cálcico; y sales de fosfato, tales como fosfato sódico, fosfato potásico, fosfato de aluminio y fosfato de amonio. Ejemplos de los compuestos de sal orgánicos incluyen acetato sódico, acetato de potasio, oxalato de potasio, citrato sódico, tartarato de sodio y similares.

Como ejemplos del compuesto inorgánico usado para la síntesis de material inorgánico compuesto, se pueden mencionar hidróxidos metálicos que producen aniones de hidróxido, por ejemplo, hidróxido de aluminio, hidróxido de circonio, hidróxido de cromo y similares.

En el caso donde el mineral de arcilla se trata con un mineral orgánico, tales compuestos típicamente comprenden un grupo funcional básico Lewis conteniendo un elemento del Grupo 15 o 16 de la Tabla Periódica, tal como catión de organoamonio, catión de oxonio, catión de sulfonio, y catión de fosfonio. El mineral orgánico también puede com-

prender preferiblemente un grupo funcional diferente al grupo funcional básico Lewis, tal como catión de carbono, catión de tropilio, y un catión metálico. Después de experimentar tal tratamiento, los cationes metálicos cambiables originalmente presentes en el mineral de arcilla se intercambian por los cationes orgánicos enumerados. Así, compuestos que producen un catión de carbono, por ejemplo, tritil cloruro, tropilio bromuro y similares; o un compuesto complejo que produce catión de complejo metálico, por ejemplo una sal de ferrocenio y similares; se puede utilizar como el mineral orgánico en el pretratamiento. Además de estos compuestos, para el mismo fin se pueden utilizar sales de onio.

Ejemplos particulares de cationes orgánicos huésped que se pueden introducir para la modificación de los minerales de arcilla, incluyen: trifenilsulfonio, trimetilsulfonio, tetrafenilfosfonio, alquilo tri(o-tolil)fosfonio, trifenilcarbonio, cicloheptatrienio, y ferrocenio; iones de amonio, por ejemplo cationes de amonio alifáticos, tales como butil amonio, hexil amonio, decil amonio, dodecil amonio, diamil amonio, tributil amonio, y N, N-dimetil decil amonio; y cationes de amonio aromáticos tales como anilinio, N-metil anilinio, N,N-dimetil anilinio, N-etil anilinio, N,N-dietil anilinio, bencil amonio, toluidinio, dibencil amonio, tribencil amonio, N,N-2,4,6-pentametil anilinio y similares; y también iones de oxonio, tales como dimetil oxonio, dietil oxonio y similares. Estos ejemplos no son limitadores.

El intercambio iónico de los cationes intercambiables en el mineral de arcilla con cationes orgánicos seleccionados está típicamente causado por poner en contacto la arcilla con un compuesto de onio (sal) comprendiendo los cationes orgánicos.

Ejemplos particulares de las sales de onio que se pueden usar, incluyen: compuestos de amonio; por ejemplo sales de hidrocioruro de amina alifáticas, tales como sal HCl de propilamina, sal HCl de isopropilamina, sal HCl de butilamina, sal HCl de hexilamina, sal HCl de decilamina, sal HCl de dodecilamina, sal HCl de diamilamina, sal HCl de tributilamina, sal HCl de triamilamina, sal HCl de N,N-dimetil decilamina, sal HCl de N,N-dimetil undecilamina y similares; sales de hidrocioruro de amina aromáticas, tales como sal HCl de anilina, sal HCl de N-metil anilina, sal HCl de N,N-dimetil anilina, sal HCl de N-etil anilina, sal HCl de N,N-dietil anilina, sal HCl de o-toluidina, sal HCl de p-toluidina, sal HCl de N-metil-o-toluidina, sal HCl de N-metil-p-toluidina, sal HCl de N,N-dimetil-o-toluidina, sal HCl de N,N-dimetil-p-toluidina, sal HCl de benzilamina, sal HCl de dibenzilamina, sal HCl de N,N-2,4,6-pentametil anilina y similares; sales de ácido fluorhídrico, bromhídrico y yodhídrico y sales de sulfato de las aminas aromáticas y alifáticas citadas anteriormente; y compuestos de oxonio, tales como sales de ácido clorhídrico de éter de metilo, éter etilo, éter de fenilo y similares. De los compuestos onionio los compuestos de amonio u oxonio ejemplificados, preferiblemente los compuestos de amonio y más preferiblemente las sales de amina aromáticas se emplean en la modificación del mineral de arcilla.

El compuesto de onio a reaccionar con el mineral de arcilla puede estar en la forma aislada. Alternativamente, el compuesto de onio se puede formar *in situ*, por ejemplo poniendo en contacto el compuesto de amina correspondiente, un compuesto conteniendo heteroátomos, tal como un compuesto de éter o de sulfuro, y un ácido de protón, tal como ácido fluorhídrico, clorhídrico, yodhídrico o sulfúrico, en el solvente reactivo en el cual el mineral de arcilla se ha de pretratar posteriormente. Las condiciones de reacción bajo las cuales se puede modificar el mineral de arcilla por el compuesto de onio no son críticas. Las proporciones relativas de los reactivos usados aquí tampoco son críticas. Preferiblemente, no obstante, cuando se usa el compuesto de onio éste se emplea en una proporción de no menos de 0,5 equivalentes por equivalente del catión presente en el mineral de arcilla, y más preferiblemente en una proporción de al menos una cantidad equivalente. El mineral de arcilla se puede utilizar individualmente o en aditivo con otro u otros minerales de arcilla. El compuesto de onio se puede utilizar además individualmente o en adición con otros compuestos de onio.

El solvente reactivo usado en el proceso de pretratamiento de modificación puede ser agua o un solvente orgánico polar. Ejemplos de los solventes orgánicos que se pueden ser usar adecuadamente, incluyen alcoholes, tales como metanol, alcohol etílico y similares; acetona, tetrahidrofurano, N,N-dimetil formamida, dimetilsulfóxido, cloruro de metileno y similares. El solvente se puede utilizar individualmente o como una mezcla de dos o más solventes. Preferiblemente, se emplea agua o un alcohol.

Lo que se puede ver como clases diferentes y separadas de tratamientos de modificación química a los cuales se pueden someter las arcillas se hace referencia como pilarización y delaminación. La pilarización es un fenómeno por el cual las plaquetas de arcillas determinadas, tales como arcillas de esmectita, las cuales son hinchables, se separan por intercalación de cationes huésped grandes entre la hojas de plaqueta cargadas negativamente, cuyos cationes funcionan como puntales moleculares o pilares separando las plaquetas y previniendo que los estratos colapsen bajo fuerzas de Van der Waals.

Las arcillas pilareadas se preparan típicamente reaccionando una arcilla de esmectita, tal como montmorilonita, con cationes de polioximetalo tales como polioxicationes de aluminio y circonio. El producto de reacción normalmente se seca en aire y calcina para convertir los cationes intercalados en agrupaciones de óxido metálico interpuestos entre las plaquetas de la arcilla de manera que el espaciado entre las plaquetas varía de aproximadamente 6 a aproximadamente 10 Angstroms y se mantiene a tales valores cuando la arcilla se calienta a una temperatura de entre aproximadamente 500°C y 700°C. Cuando el producto de reacción se seca, las plaquetas de arcilla, las cuales están sujetas por las agrupaciones de óxido metálico, se orientan entre sí cara-a-cara, formando así una estructura lamelar que produce un patrón de difracción por rayos X conteniendo un primer orden o (001) reflexión diferente. La extensión del orden lamelar se indica mediante el patrón de difracción del polvo de rayos X de la arcilla pilareada. Una montmorilonita

## ES 2 357 737 T3

5 pilareada, secada al aire, bien ordenada, puede mostrar seis o más órdenes de reflexión. Las arcillas pilareadas y su preparación se describen más detalladamente en el artículo titulado "Intercalated Clay Catalysts", Science, vol. 220, n.º. 4595 págs. 365-371 (22 de abril de 1983) y en las patentes estadounidenses nos. 4.176.090, 4.216.188, 4.238.364, 4.248.739, 4.271.043, 4.367.163, 4.629.712, 4.637.992, 4.761.391, 4.859.648, y 4.995.964. Las descripciones de los artículos y las patentes mencionados se incorporan aquí en su totalidad por referencia.

10 A diferencia de las arcillas pilareadas, las cuales tienen plaquetas que se ordenan en una disposición cara-a-cara, las arcillas delaminadas también contienen cationes grandes pero las plaquetas se orientan extremo-a-extremo y extremo-a-cara en la cual se pueden describir como una estructura "castillo de naipes" conteniendo macroporos de un tamaño típicamente encontrado en aluminosilicatos amorfos además de los microporos encontrados en arcillas pilareadas. (Véase la patente estadounidense n.º. 4.761.391 para mayor discusión). Tales arcillas son diferentes de aquellas que se han sometido a exfoliación por fuerzas de alto cizallamiento y similares las cuales destruyen sustancialmente la estructura de castillo de naipes. Así, deberían usarse arcillas no exfoliadas y se prefieren arcillas no delaminadas y no exfoliadas.

15 Mientras es posible y permisible modificar el Componente B con cationes huésped como se ha descrito anteriormente, tales procedimientos añaden etapas de proceso a la preparación global, y desde un punto de vista de proceso, preferiblemente no se emplean.

20 No obstante, cuando el Componente (B) se modifica cambiando los cationes originalmente presentes, el objetivo que se intenta conseguir por tal intercambio es hacer el aglomerado activador de soporte capaz de activar o bien el precatalizador o el catalizador preactivado como se ha descrito anteriormente. Se cree que los cationes autóctonos típicamente presentes en las arcillas mencionadas anteriormente ya son capaces de cumplir este objetivo.

25 El aglomerado de soporte se hace a partir de una mezcla íntima de Componentes A y B, conformándose la mezcla en forma de aglomerado. La proporción de peso del Componente A con respecto al Componente B en el aglomerado puede variar típicamente de aproximadamente 0,25:1 a aproximadamente 99:1, preferiblemente de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 20:1, de la forma más preferible de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1 (p. ej., 4:1).

30 El término "aglomerado" se refiere a un producto que combina partículas las cuales están unidas por una variedad de fuerzas físico-químicas. Más específicamente, cada aglomerado se compone preferiblemente por una pluralidad de partículas primarias constituyentes contiguas derivadas principalmente del Componente A y partículas constituyentes secundarias mucho más pequeñas derivadas de ambos Componente A y Componente B preferiblemente unidos y conectados por sus puntos de contacto.

35 Los aglomerados de la presente invención muestran preferiblemente un contenido de macroporo mayor que las partículas primarias o secundarias constituyentes como resultado de los vacíos interparticulares entre las partículas constituyentes. No obstante, tales vacíos interparticulares se pueden llenar casi completamente con las partículas secundarias más pequeñas en otras formas de realización de los aglomerados secados por atomización.

40 La aglomeración de los Componentes (A) y (B) se puede realizar conforme a métodos bien conocidos por la técnica, tales como por pelletización, extrusión, modelado en perlas en un tambor de recubrimiento rotante, y similares. También se puede emplear una técnica de nodulización por la cual partículas compuestas teniendo un diámetro no mayor de aproximadamente 0,1 mm se aglomeran a partículas con un diámetro de al menos aproximadamente 1 mm mediante un líquido de granulación.

45 Los aglomerados preferidos se hacen secando, preferiblemente por secado por atomización, una mezcla semilíquida de Componentes A y B. Más específicamente, en esta forma de realización, el soporte se hace mezclando Componentes A y B hasta formar una sustancia semilíquida, preferiblemente una sustancia semilíquida acuosa, comprendiendo típicamente al menos un 50, preferiblemente al menos un 75 (p. ej., al menos un 80), y de la forma más preferible al menos un 85 (p. ej., al menos un 90), % en peso de base de agua en el peso de la sustancia semilíquida. No obstante, solventes orgánicos, tales como los alcanos C<sub>5</sub> a C<sub>12</sub>, alcoholes (p. ej. alcohol isopropílico), también pueden emplearse, aunque estos representen un riesgo de incendio en relación al agua y frecuentemente hagan aglomerados demasiado quebradizos para su uso como catalizadores de polimerización.

50 Para hacer un Componente A adecuado para la formación del aglomerado, por ejemplo por secado o secado por atomización, típicamente se emplean diferentes procedimientos de triturado (aunque no son necesarios). El objetivo del procedimiento de triturado es proporcionar en última instancia Componente A, cuando se desea el secado por atomización, con un tamaño de partícula medio de típicamente de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 (p. ej. 3 a aproximadamente 7) preferiblemente de aproximadamente 4 a aproximadamente 9, y de la forma más preferible de 4 a 7 micras. Preferentemente los procedimientos de triturado también imparten una Extensión de Distribución del tamaño de las partículas a las partículas en la sustancia semilíquida de típicamente de 0,5 a aproximadamente 3,0, y preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2,0. La Extensión de Distribución del tamaño de partícula se determina conforme a la siguiente ecuación

## ES 2 357 737 T3

$$\text{Extensión de distribución} = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad \text{Ecuación 1a}$$

5 donde D10, D50, y D90 representan el percentil 10, 50, y 90, respectivamente, de la distribución del tamaño de partícula (diámetro), es decir, un D90 de 100 micras significa que un 90% del volumen de las partículas tienen diámetros menores o iguales a 100 micras.

10 Aún más preferiblemente, el triturado se lleva a cabo para impartir una distribución del tamaño de las partículas a los óxidos inorgánicos del Componente A en la sustancia semilíquida para proceder al secado por atomización de manera que el contenido coloidal del Componente A es típicamente de aproximadamente 2 a aproximadamente 60 (p. ej. 2 a aproximadamente 40), preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 25, y de la forma más preferible de aproximadamente 4 a aproximadamente 20 en peso.

15 El contenido coloidal del Componente A para ser secado por atomización se determina por centrifugado de una muestra durante 30 minutos a 3600RPM. El líquido (sobrenadante) que permanece arriba en la probeta se decanta y analiza para obtener el % de sólidos. El % de material coloidal se determina luego por la siguiente ecuación:

$$\% \text{ colloide} = \left[ \frac{\left( \frac{1 - B}{B} \right) - 2,2}{\left( \frac{1 - A}{A} \right) - 2,2} \right] \times 100 \quad \text{Ecuación 1b}$$

25 donde

30 A = peso de sólidos en el sobrenadante/100, y

B = peso de sólidos de sustancia semilíquida original/100.

35 El contenido coloidal poseerá un diámetro de partícula en el rango coloidal de típicamente menos de aproximadamente 1, preferiblemente menos de aproximadamente 0,5, y típicamente de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 1 micra. Todos los tamaños de partícula y las mediciones de distribución del tamaño de las partículas descritos aquí se determinan mediante una unidad Mastersizer® de Malvern Instruments, la cual funciona según el principio de difracción de luz láser y es conocido por todos los familiarizados con la técnica del análisis de partícula pequeña.

40 Puesto que el contenido coloidal seco de la sustancia semilíquida del Componente A excede aproximadamente 60% en peso, puede que las partículas constituyentes del aglomerado se unan demasiado apretadas entre sí. A la inversa, puesto que se desea la presencia de al menos algún contenido coloidal de la sustancia semilíquida, una sustancia semilíquida no conteniendo ningún contenido coloidal (p. ej. polvo seco molido solo) puede producir aglomerados del soporte teniendo una integridad física extremadamente baja hasta un grado indeseable. En tales ejemplos, puede ser deseable incluir alguna fuente alternativa de ligante. Así, se prefiere que el contenido coloidal del Componente A (como sólidos secos) esté en el rango de aproximadamente el 5 al 50, más preferiblemente del 5-40% en peso.

50 Un procedimiento de triturado, el cual se ha observado que imparte las propiedades descritas anteriormente al igual que la morfología deseada, implica un procedimiento de molienda húmeda y opcionalmente un procedimiento de molienda en seco. Un procedimiento de molienda húmeda se caracteriza por la presencia de líquido, por ejemplo agua, durante el procedimiento de triturado. Así, la molienda húmeda se realiza típicamente en una sustancia semilíquida de las partículas de óxido inorgánico con un contenido de sólidos de típicamente entre aproximadamente el 15 y 55 aproximadamente el 25% en peso en base al peso de la sustancia semilíquida.

60 En el procedimiento de molienda húmeda, el inorgánico óxido lavado se somete típicamente a un procedimiento de molienda bien conocido en la técnica que es necesario para producir mezclas con los tamaños de partícula específicos anteriores. Los molinos adecuados incluyen molinos de martillo, molinos de impacto (donde la reducción/control del tamaño de partícula se consigue por impacto del óxido con cuchillas metálicas y se retiene mediante una pantalla apropiadamente dimensionada), y molinos de arena (donde el control/reducción del tamaño de partícula se consigue por contacto del óxido con medios duros tales como arena o perlas de zirconio).

65 Las partículas coloidales en el material molido húmedo son la fuente primaria del contenido coloidal en la sustancia semilíquida para ser secada por atomización como se ha descrito anteriormente, y se cree que actúan como un ligante tras el secado por atomización.

## ES 2 357 737 T3

Más específicamente, con la molienda húmeda, el Componente A se puede mezclar en unos medios (normalmente agua) y la mezcla se somete luego a acción mecánica intensa, tal como las cuchillas de alta velocidad de un molino de martillos o medios de batido rápidos de un triturador de arena. La molienda húmeda reduce el tamaño de partícula y también produce sílice coloidal.

5 Por consiguiente, el óxido inorgánico (típicamente mientras todavía está húmedo) se somete después a una operación de molienda como se describe abajo para prepararla para el secado por atomización. Una vez el promedio tamaño de partícula objetivo y preferiblemente la Extensión de Distribución del tamaño de partícula se imparten al Componente A, una sustancia semilíquida, preferiblemente sustancia semilíquida acuosa, se prepara para una aglomeración,  
10 preferiblemente por secado por atomización.

Un procedimiento de molienda en seco se caracteriza por la ausencia sustancial de la presencia de líquido de fácil deslizamiento, por ejemplo agua o solvente. Así, mientras el material molido seco final puede contener alguna humedad absorbida, está esencialmente en forma de polvo, no de una suspensión o solución de partículas en líquido.  
15 La molienda en seco se refiere típicamente a un proceso que toma óxido inorgánico granuloso y reduce éste en tamaño mediante alguna infracción por acción mecánica sobre una superficie metálica, o colisión con otras partículas después del arrastre en una corriente de aire de alta velocidad o similar.

La molienda en seco referida toma típicamente óxido inorgánico granuloso y reduce éste en tamaño o bien por acción mecánica, infracción sobre una superficie metálica, o por colisión con otras partículas después del arrastre en una corriente de aire de alta velocidad.  
20

En el procedimiento de molienda seco, el Componente (A) se muele típicamente en cierto modo suficiente para reducir su tamaño medio de partícula a típicamente de aproximadamente 2 a aproximadamente 10, preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 7, y de la forma más preferible de aproximadamente 3 a 6 micras, y su contenido de humedad a típicamente menos de aproximadamente el 50, preferiblemente menos de aproximadamente el 25, y de la forma más preferible menos de aproximadamente el 15% en peso. Para lograr los objetivos de tamaño de partícula de la molienda en seco en los contenidos de humedad más altos, puede ser necesario llevar a cabo la molienda en seco mientras las partículas están congeladas.  
25  
30

La molienda en seco también se lleva a cabo impartiendo preferiblemente una distribución del tamaño de las partículas de manera que la Extensión de Distribución es típicamente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,0, preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2,0, y de la forma más preferible de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 1,3. Así, el material molido seco resultante existe en forma de un polvo antes de mezclarse para su secado por atomización.  
35

La molienda en seco se lleva a cabo preferiblemente en un triturador capaz de secar por flash el óxido inorgánico durante la molienda. El secado por flash es un proceso industrial estándar donde el material a secar se dispersa rápidamente en una cámara de aire caliente y se expone a una corriente de aire de 370-537°C. La velocidad de entrada de aire y de material se equilibra de manera que la temperatura del aire de salida y el material arrastrado es de generalmente 121-176°C. El proceso entero de secado normalmente se desarrolla en menos de 10 segundos, reduciendo el contenido de humedad a menos de aproximadamente el 10%. Alternativamente, el óxido inorgánico se puede secar por flash separadamente hasta conseguir el contenido de humedad descrito anteriormente en un secador por flash y luego se coloca en un triturador en seco y se muele. Los molinos en seco adecuados incluyen un molino por impacto ABB Raymond™ o un molino ALJET™ FLUID ENERGY MILL. También se pueden usar molinos de bola. Equipamiento de secado por flash adecuado incluye el secador por flash Bowen™. Otro equipamiento similar es bien conocido en la industria del tratamiento químico.  
40  
45

El secado por flash se realiza típicamente exponiendo el óxido inorgánico a condiciones de temperatura y presión suficientes para reducir el contenido de humedad del mismo a niveles como se ha descrito anteriormente durante un periodo temporal de típicamente menos de aproximadamente 60, preferiblemente menos de aproximadamente 30, y de la forma más preferible menos de aproximadamente 5 segundos. La molienda en seco típicamente no produce sílice coloidal.  
50

Conforme a una forma de realización de la formación de aglomerado por secado por atomización, al menos una parte del material constituyendo el Componente A se deriva de la molienda húmeda, y opcionalmente pero preferiblemente al menos una parte se deriva de la molienda en seco. Así, antes de la aglomeración, el Componente A típicamente comprende una mezcla de óxido inorgánico molido previamente mojado, por ejemplo gel de sílice, y óxido inorgánico molido seco, por ejemplo polvo de gel de sílice. Más específicamente, la proporción en peso (en una base de contenido en sustancias secas tal y como se define de ahora en adelante) de los sólidos óxidos inorgánicos molidos en húmedo/molidos en seco en la sustancia semilíquida puede variar típicamente de aproximadamente 9:0 a aproximadamente 0,1:1 (por ejemplo; 9:1), preferiblemente de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 0,1:1, y de la forma más preferible de aproximadamente 0,6:1 a aproximadamente 0,25:1. La proporción de sólidos molidos en húmedo/molidos en seco de Componente A en particular empleada se seleccionará para conseguir las propiedades objetivo en la sustancia semilíquida final a usar en la formación del aglomerado.  
55  
60  
65

En una forma de realización alternativa, un procedimiento de molienda secuencial se puede emplear para impartir las propiedades objetivo de tamaño de partícula medio y distribución del tamaño de las partículas. El procedimiento

## ES 2 357 737 T3

de molienda secuencial implica la molienda en seco de una muestra del óxido inorgánico del Componente A y luego la molienda en húmedo de la muestra previamente molida en seco.

5 Se ha observado que el secado de materia prima de óxido inorgánico durante la molienda en seco y el uso posterior del producto molido en seco para la molienda húmeda tiende a producir un contenido coloidal inferior en relación a mezclar un producto molido en seco preparado separadamente y un producto molido en húmedo preparado separadamente. La razón para este fenómeno no se entiende en su totalidad. No obstante, se produce un contenido coloidal suficiente para unir el aglomerado en una manera deseable.

10 Un vez el tamaño de partícula medio objetivo y preferiblemente la extensión de distribución del tamaño de partícula se imparte al Componente (A), una sustancia semilíquida, preferiblemente una sustancia semilíquida acuosa, se prepara para aglomeración, preferiblemente por secado por atomización.

15 El material estratificado del Componente (B), por ejemplo arcilla, se compone típicamente de partículas finas con un tamaño de partícula medio de típicamente menos de 10, preferiblemente menos de 5, y de la forma más preferible menos de 1 micra, tales tamaños de partícula variando típicamente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10, preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5, y de la forma más preferible de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 micra. Otras propiedades físicas preferibles de la arcilla incluyen un volumen de poro de nitrógeno total de típicamente más de 0,005 (p. ej., 0,005 a 1,50), preferiblemente mayor que aproximadamente 0,1 (p. ej., 0,1 a 2) cc/g; un área de superficie de nitrógeno típicamente mayor que 10, preferiblemente mayor que 30 (p. ej., 10 a 100) m<sup>2</sup>/g; y una densidad en masa aparente (ABD) típicamente mayor que 0,10, preferiblemente mayor que 0,25 (p. ej., 0,10 a 0,75) g/cc. Se pueden emplear procedimientos de molienda para conseguir estas propiedades objetivo, si es necesario.

25 Para aglomerar por secado por atomización, se mezclan los Componentes (A) y (B), típicamente en un diluyente adecuado, para formar una sustancia semilíquida del mismo. El diluyente puede ser orgánico o acuoso. El medio de sustancia semilíquida preferido para secado por atomización es acuoso, típicamente mayor del 75, preferiblemente mayor del 80, y de la forma más preferible mayor del 95% en peso agua (p. ej. en su totalidad agua).

30 La proporción de peso del Componente (A) en relación al Componente (B) en la sustancia semilíquida, puede variar típicamente de aproximadamente 0,25:1 a aproximadamente 99:1, preferiblemente de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 20:1, y de la forma más preferible de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1 (p. ej., 4:1).

35 El contenido de sólidos de la sustancia semilíquida conteniendo la mezcla de los Componentes A y B puede variar típicamente de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 25, preferiblemente de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 20, y de la forma más preferible de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 20% en peso en base al peso de sustancia semilíquida.

40 Por consiguiente, la formación de aglomerado se controla para impartir preferiblemente las siguientes propiedades al aglomerado de soporte:

- 45 (1) Un área de superficie de típicamente al menos aproximadamente 20, preferiblemente al menos aproximadamente 30, y de la forma más preferible de al menos aproximadamente 50 m<sup>2</sup>/g, cuyo área de superficie puede variar típicamente de aproximadamente 20 a aproximadamente 800, preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 700, y de la forma más preferible de aproximadamente 50 a aproximadamente 600 m<sup>2</sup>/g;
- 50 (2) Una densidad en masa de las partículas de aglomerado de soporte de típicamente al menos aproximadamente 0,15, preferiblemente al menos aproximadamente 0,20, y de la forma más preferible al menos aproximadamente 0,25 g/ml, que la densidad en masa puede variar típicamente de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 1, preferiblemente de aproximadamente 0,20 a aproximadamente 0,75, y de la forma más preferible de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 0,45 g/ml;
- 55 (3) Un diámetro de poro medio de típicamente de aproximadamente 30 a aproximadamente 300, y de la forma más preferible de aproximadamente 60 a aproximadamente 150 Angstroms;
- 60 (4) Un volumen de poro total de típicamente de aproximadamente 0,10 a aproximadamente 2,0, preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,8, y de la forma más preferible de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,6 cc/g; y
- 65 (5) Una resistencia de fricción que proporciona friabilidad para una fragmentación de catalizador adecuada para el proceso de polimerización particular contemplado.

El tamaño de partícula y la distribución del tamaño de las partículas deseados para impartirlos a las partículas de aglomerado de soporte se dicta y controla por el tipo de reacción de polimerización en el cual el catalizador soportado definitivo se empleará. Por ejemplo, un proceso de polimerización de solución típicamente puede emplear un tamaño de partícula medio de de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 micras; un reactor de tanque continuo

## ES 2 357 737 T3

agitado (CSTR) proceso de polimerización de sustancia semilíquida de aproximadamente 8 a 50 micras; un proceso de polimerización de sustancia semilíquida de bucle de aproximadamente 10 a aproximadamente 150 micras; y un proceso de polimerización de fase gaseosa de aproximadamente 20 a aproximadamente 120 micras. Por otra parte, cada fabricante de polímero tiene sus propias preferencias basadas en la configuración de reactor particular.

Un vez se ha determinado el tamaño medio de partícula deseado para el en el aglomerado de soporte basado en el proceso de polimerización previsto, la distribución de tamaño de partícula será preferiblemente tal que la Extensión de Distribución es típicamente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 4, preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3, y de la forma más preferible de aproximadamente 0,5 a 2.

Por consiguiente, como una generalización, el tamaño de partícula medio del aglomerado de soporte variará típicamente de aproximadamente 4 a aproximadamente 250 (p. ej. de aproximadamente 8 a aproximadamente 200), y preferiblemente de aproximadamente 8 a aproximadamente 100 (p. ej. de aproximadamente 30 a aproximadamente 60) micras.

Cuando el aglomerado de soporte se forma por secado por atomización, éste se puede caracterizar ulteriormente por el hecho de que típicamente al menos el 80, preferiblemente al menos el 90, y de la forma más preferible al menos el 95% en volumen de esta fracción de las partículas de aglomerado de soporte más pequeño que el D90 de la distribución total de tamaño de las partículas del aglomerado posee una forma microesferoidal (es decir, morfología). La evaluación de la morfología microesferoidal se realiza sobre la fracción de la distribución del tamaño de las partículas de los aglomerados de soporte que son más pequeñas que el D90 para evitar la distorsión de los resultados por unos trozos de partícula grandes debidos al gran volumen de éstos, constituiría una muestra no representativa del volumen de aglomerado. El término “esferoidal” como se utiliza en este caso significa partículas pequeñas en forma generalmente redondeada pero no necesariamente esférica. Este término se destina para distinguir entre trozos recortados irregulares y configuraciones de hoja o barra. “Esferoidal” está destinado también a incluir configuraciones polilobuladas donde los lóbulos también son generalmente redondeados, aunque las estructuras polilobuladas no son comunes cuando el aglomerado se hace como se describe en este caso.

Cada microesferoide se compone preferiblemente por un compuesto no apretado hasta densamente comprimido compuesto por los Componentes (A) y (B) típicamente con algunos, a sustancialmente ninguno, espacios intersticiales vacíos, y típicamente bordes sustancialmente no visibles, en una micrografía electrónica, entre partículas originalmente derivadas de Componentes (A) y (B).

No obstante, la imagen de microsonda y el análisis elemental de una vista en corte transversal de partículas de aglomerado preferidas revela que los iones Fe y A<sup>1</sup> asociados al Componente B se distribuyen en agrupaciones de densidad variable alrededor de sub-partículas diferenciadas de material no soportando ni hierro ni aluminio. Esto lleva a la conclusión de que, en las partículas de aglomerado más preferidas, el Componente B se mezcla íntimamente con el Componente A de manera que islas de óxido inorgánico (por ejemplo; sílice) se rodean por una matriz de óxido inorgánico (muy probablemente derivado de los ingredientes coloidales del óxido inorgánico) y material estratificado (p. ej., arcilla). Se cree que la intensidad variable (concentración) de A<sup>1</sup> y Fe, en la matriz es indicativa de proporciones variables del Componente (A) en relación al Componente (B) en la matriz.

La forma microesferoidal del soporte realza significativamente la morfología deseada de los polímeros derivados de los mismos. Así, uno es capaz de mejorar simultáneamente de forma significativa la actividad de catalizador y la morfología de polímero deseada utilizando cromo inmovilizado en los 2 componentes de aglomerado de soporte.

Los términos “área de superficie” y “volumen de poro” se refieren aquí al área de superficie específica y el volumen de poro determinado por adsorción de nitrógeno usando la técnica B.E.T. como se describe por S. Brunauer, P. Emmett, y E. Teller en la Journal of American Chemical society, 60, pp. 209-319 (1939).

La densidad en masa se mide transfiriendo rápidamente (en 10 segundos) el polvo de muestra en un cilindro graduado, el cual se desborda al alcanzar exactamente 100 cc. No se añade más polvo llegado este punto. La velocidad de adición de polvo impide la sedimentación en el cilindro. El peso del polvo se divide por 100 cc para dar la densidad.

Las condiciones de secado por atomización se controlan típicamente para impartir al aglomerado las propiedades objetivo deseadas anteriormente descritas. Las condiciones de secado por atomización más influyentes son el pH de la sustancia semilíquida acuosa a ser secada por atomización, al igual que su contenido en sustancias secas. Por “contenido de sólidos secos” como se utiliza en este caso se entiende el peso de sólidos en la sustancia semilíquida después de haberse secado tales sólidos a 175°C durante 3 horas, y luego a 955°C durante 1 hora. Así, el contenido en sustancias secas se utiliza para cuantificar el peso de ingredientes sólidos que existen en la sustancia semilíquida y para evitar la inclusión de agua adsorbida en tal peso.

Típicamente, el pH de la sustancia semilíquida se controlará o ajustará para ser de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 (p. ej., 8 a 9), preferiblemente de aproximadamente 7 a aproximadamente 9, y el contenido de sólidos seco estará controlado o ajustado para ser típicamente de aproximadamente 12 a 30, preferiblemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 25, y de la forma más preferible de aproximadamente 18 a aproximadamente 22 (p. ej. 20%) en peso en base al peso de la sustancia semilíquida y el peso en seco del gel.

## ES 2 357 737 T3

5 El control de las variables restantes en el proceso de secado por atomización, tales como la viscosidad y la temperatura del alimento, la tensión superficial del alimento, el índice de alimento, la selección y la operación del atomizador (preferiblemente se emplea un atomizador de aire y preferiblemente sin el uso de una boquilla de presión), la energía de atomización aplicada, la manera en la cual el aire y el spray entran en contacto, y la velocidad de secado, se controlan bien en la habilidad del artesano de secado por atomización por las propiedades objetivo que se desean impartir al producto producido por el secado por atomización. (Véase por ejemplo la patente estadounidense n°. 4.131.452.).

10 La separación del producto del aire de secado sigue a la finalización de la etapa de secado por atomización cuando el producto seco permanece suspendido en el aire. Cualquier método de recogida se puede emplear conveniente, tal como la eliminación de la base del secador por atomización mediante el uso del equipamiento de separación.

15 El aglomerado de soporte anteriormente descrito se pone en contacto con un compuesto de cromo, tal como una sal, que es al menos parcialmente soluble en agua (preferido) o un líquido orgánico. La sal de cromo se puede contactar con el aglomerado de soporte o bien durante la formación de Componente (A) o Componente (B) o tras la mezcla de Componentes (A) y (B) antes de la molienda de los componentes combinados y/o antes de la aglomeración, tal como por secado por atomización de los componentes. Se prefiere que una solución o suspensión de la sal de cromo se contacte con una sustancia semilíquida de los Componentes (A) y (B) antes de la aglomeración de los componentes formando el aglomerado de soporte, como se describe en este caso arriba.

20 El compuesto de cromo adecuado para el uso en la formación del Componente III de la composición de catalizador sujeto de la presente invención se selecciona preferiblemente a partir de cualquier sal de cromo de un ácido inorgánico u orgánico que tiene algún grado de solubilidad con respecto a los medios usados para mezclar el compuesto con o bien uno de los Componentes A o B o el aglomerado de soporte resultante, según sea aplicable. El medio preferido es agua. Por ejemplo, sales inorgánicas adecuadas son haluros de cromo, tales como dicloruro de cromo, cromo cloruro hexahidrato, cromo dibromuro, hexahidrato de bromuro de cromo, cromo de tribromida de cromo difluoruro; al igual que nitrato de cromo; anhídrido crómico, fosfato de cromo; sulfato de cromo(II); sulfato de cromo pentadecahidrato y octadecahidrato; ortofosfato de cromo; y similares y sus mezclas derivadas.

30 Compuestos de cromo orgánicos adecuados como una fuente de átomo de cromo para la formación del Componente III del presente catalizador son compuestos hidrosolubles, tales como, por ejemplo, sales de ácidos orgánicos, tales como acetato de cromo, hidrato de acetato de cromo, acetilacetato de cromo, cromo propionato, hidrato de oxalato de cromo, hexahidrato de oxalato de cromo; complejos de amino tales como cloruro de cromo III de hexamina; cloruro de cromo de cloropentamina; fluorosilicato de cromo III de hexaurea; cromoceno y similares y sus mezclas derivadas.

35 Determinados compuestos de cromo encontrados útiles aquí tienen una solubilidad superior en solventes orgánicos. Estos compuestos incluyen, por ejemplo, chromoceno, bis-(trifenilsililo) cromado y similares. En tales ejemplos, la sal se puede contactar con Componente A o Componente B usando una solución líquida orgánica seguida de la evaporación de vacío del solvente orgánico a temperaturas de entre temperatura ambiente a aproximadamente 40°C seguida del secado por atomización o por impregnación del cromo en un aglomerado de soporte previamente formado.

Los compuestos de cromo preferidos son sulfato de cromo, nitrato de cromo, acetato de cromo y acetilacetato de cromo. Los compuestos de cromo más preferidos son el acetato y sales de nitrato de cromo.

45 La sal precursora de cromo puede formar un complejo con el aglomerado de soporte de ácido Lewis anteriormente descrito:

- 50 (1) contactando una solución acuosa o suspensión de la sal de precursor de cromo con Componente (A), tal como antes de la molienda y/o antes de la atomización del Componente (A);
- (2) contactando una solución acuosa de una mezcla de Componente (A) y Componente (B) antes de la molienda de esta mezcla y/o antes de aglomerar la mezcla, tal como por secado por atomización; o
- 55 (3) contactando previamente el promotor del soporte de aglomerado formado obtenido a partir del Componente (A) y el Componente (B), como se ha descrito anteriormente, con una solución de la sal precursora de cromo. Esto se denomina a veces post-impregnación.

60 En cada ejemplo, el compuesto de cromo se introduce como una solución acuosa u orgánica (se prefiere la solución) o sustancia semilíquida (que se forma a partir de una sal teniendo solubilidad parcial en agua). Los materiales se pueden contactar durante un periodo temporal de entre aproximadamente 15 y aproximadamente 150 minutos, prefiriéndose de aproximadamente 15 a 100 minutos. En ejemplos determinados, los materiales se mezclan durante entre 15 y 60 minutos y luego se dejan reposar en el mezclador sin agitación durante un periodo de hasta aproximadamente 180 minutos. Los materiales se mezclan normalmente a una temperatura de entre temperatura ambiente y aproximadamente 65 40°C

Por ejemplo, durante la formación del Componente A del aglomerado de soporte de ácido Lewis anteriormente descrito, el compuesto de cromo se puede adicionar a la sustancia semilíquida de sílice antes de su aglomeración.

## ES 2 357 737 T3

Alternativa y preferiblemente, la sal precursora de cromo se puede mezclar con las partículas de gel de sílice antes de la molienda o después de la molienda en forma de sustancia semilíquida justo antes de su secado por atomización.

5 Alternativamente, el compuesto de cromo se puede adicionar como parte de la sal de un mineral inorgánico u orgánico que forma parte del compuesto del Componente de arcilla B del presente aglomerado de soporte de ácido Lewis.

10 Además y preferiblemente, la solución acuosa de la mezcla del Componente A con el Componente B puede tener un compuesto de cromo adicionado a la mezcla antes de la molienda de la mezcla de la sustancia semilíquida resultante acuosa y/o antes de formar un producto aglomerado por secado por atomización de la sustancia semilíquida (más preferido).

15 Finalmente, una sustancia semilíquida de producto de aglomerado de soporte de ácido Lewis, la cual ya se ha producido en su forma aglomerada, se puede contactar con una solución acuosa de compuesto de cromo y posteriormente secar.

20 La separación del producto del aire de secado sigue a la finalización de la etapa de secado por atomización cuando el producto seco permanece suspendido en el aire. Cualquier método de recogida conveniente puede ser empleado, tal como la eliminación de la base del secador por atomización por el uso de equipamiento de separación.

25 El producto del aglomerado de soporte que se ha tratado con compuesto de cromo está sujeto a oxidación después de la aglomeración para oxidar el átomo de cromo a un estado de oxidación más alto (p. ej., +3; +4, +6). Se prefiere el cromo en su estado oxidante +3 y +4. La oxidación típicamente se lleva a cabo a una temperatura y un tiempo suficientes para reducir los volátiles totales a entre aproximadamente 0,1 y 8% en peso donde los volátiles totales se determinan midiendo la pérdida de peso tras la calcinación destructiva de la muestra a 1000°C. No obstante, la oxidación se lleva a cabo típicamente calentando el aglomerado de soporte tratado de precursor de cromo a temperaturas de típicamente de aproximadamente 600° a aproximadamente 1800°F (316° a 983°C), preferiblemente de aproximadamente 800° a aproximadamente 1500°F (430° a 816°C), y de la forma más preferible de aproximadamente 800° a aproximadamente 1000°F (430° a 537°C) durante períodos de típicamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 300 (p. ej., 50 a 600), y preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 300 minutos. La atmósfera de oxidación debería ser aire u otro gas cargado de oxígeno. La oxidación se debería llevar a cabo de maneras que eviten la sinterización.

35 El aglomerado de soporte resultante tiene átomos de cromo inmovilizados al mismo. La cantidad de cromo (como Cr) presente debería ser de aproximadamente el 0,1 al 10 por ciento en peso, preferiblemente de aproximadamente el 0,2 al 5 por ciento en peso, y más preferiblemente, de aproximadamente el 0,3 al 2 por ciento en peso (p. ej., de aproximadamente el 0,5 a 1,5 por ciento en peso) del aglomerado de soporte inmovilizado de cromo resultante anteriormente descrito. Aunque no limitado a la presunción siguiente, se cree que los átomos de cromo del material precursor se conectan (tal como conectados de manera covalente) al aglomerado de soporte a través de átomos de oxígeno. Por ejemplo, grupos hidróxilos residuales del óxido inorgánico pueden proporcionar sitios que reaccionan con el precursor de cromo y suponen un puente de oxígeno entre el átomo de cromo y el aglomerado de soporte. Otro ejemplo puede ser la inmovilización del átomo de cromo a sitios asociados al Componente (B). Así, el átomo de cromo se puede inmovilizar a sitios asociados al Componente (A) o al Componente (B) o con una combinación de sitios asociado al Componente (A) y al Componente (B).

45 Después de la formación, el aglomerado de soporte inmovilizado de cromo se dimensiona preferiblemente antes de la oxidación. Esto se puede realizar convenientemente mediante la selección o clasificación de aire como es bien conocido en la técnica. El tamaño de partícula y la distribución del tamaño de las partículas seleccionados dependen del tipo de catalizador y proceso de polimerización a aplicar, como sería bien conocido en la técnica. Normalmente, cuando la composición de catalizador de la presente invención se contempla para el uso en un proceso de polimerización de sustancia semilíquida, el tamaño de partícula del aglomerado activador de soporte es de 1 a 100, preferiblemente de 10 a 60 micras.

55 Aunque se prefiere proporcionar para la composición de catalizador de la presente invención poniéndose en contacto con un único compuesto de ligando I o sus reactivos precursores I-Pre con un compuesto II de metal de transición y un aglomerado de soporte III que contiene átomos de cromo inmovilizados sobre el mismo y/o en éste, uno puede introducir además un segundo compuesto de ligando I u otro conjunto de reactivos precursores o complejo de ligando de metal de transición preformado bidentado o tridentado al único medio conteniendo los otros componentes formando la presente composición de catalizador.

60 La polimerización de monómeros de olefina se puede llevar a cabo contactando uno o más monómeros olefínicos en presencia de (1) un ligando bidentado I(A) o ligando tridentado I(B) formando el compuesto, anteriormente descrito; (2) un compuesto de metal de transición II, también anteriormente descrito; y (3) un aglomerado de soporte inmovilizado de cromo anteriormente descrito. Se ha observado que estos componentes proporcionan una composición de catalizador de polimerización. Los componentes (1), (2) y (3) se pueden contactar entre sí antes de su uso en una zona de reacción por polimerización o se pueden introducir directamente en la zona de reacción por polimerización. Los componentes se pueden contactar entre sí en cualquier orden. Por ejemplo, los Componentes (1) y (2) se pueden contactar entre sí seguidos de la introducción del aglomerado de soporte inmovilizado de cromo (3). Alternativamente,

## ES 2 357 737 T3

los Componentes (1) y (3) o los Componentes (2) y (3) pueden, respectivamente, contactarse entre sí seguidos de la introducción del componente restante. Preferiblemente, los tres componentes se contactan sustancialmente de forma simultánea. Por ejemplo, los componentes se pueden introducir sustancialmente de forma simultánea de una manera secuencial durante un periodo de aproximadamente 1 segundo a 60 minutos, preferiblemente de aproximadamente 30 segundos a 30 minutos y más preferiblemente, de aproximadamente 1 minuto a 10 minutos después de la finalización del componente previamente introducido. Alternativamente, los componentes se pueden adicionar al mismo tiempo.

Sin desear atarse a cualquier teoría particular, se cree que incluso sin separación del sistema de catalizador del líquido inerte, los compuestos formadores de ligando del Componente I y el compuesto metálico de transición del Componente II se adhieren rápida y uniformemente a la superficie (superficie externa de los poros) del aglomerado activador de soporte y/o se absorben (penetran en la estructura interna de las partículas de aglomerado activador de soporte) con respecto a la estructura del aglomerado activador de soporte del Componente III. Se cree que el tamaño molecular y la estructura de los ligandos y los compuestos metálicos de transición usados aquí permiten que estos componentes penetren fácilmente en todas partes de la estructura porosa del aglomerado activador de soporte. Además, se provoca que éstos se dispersen por todas partes del aglomerado activador de soporte debido a la composición del soporte y para formar un ligando de metal de transición bidentado o tridentado conteniendo complejo (una especie de precatalizador) el cual está unido a y/o en el aglomerado activador de soporte por unión iónica con la especie de ácido Lewis del Componente III. La estructura catalítica compleja o de otro tipo formada por los Componentes I y II también se intercala físicamente en la estructura estratificada del Componente III. Así, el complejo de catalizador resultante conseguido aquí resulta en la inmovilización eficaz del complejo de ligando sobre la matriz de aglomerado activadora de soporte y la activación del complejo de precatalizador como un complejo de catalizador de sitio único.

La polimerización de una olefina al igual que la copolimerización de más de una olefina se puede realizar contactando la olefina deseada con la composición de catalizador de polimerización de (1), (2) y (3) y, cuando ninguno de los grupos L del compuesto de metal de transición es un grupo hidrocarbilo, un reactivo organometálico. Tales reactivos son bien conocidos e incluyen los representados por la fórmula:



donde D representa un elemento del Grupo 1, 2 ó 13 de la tabla periódica, un átomo de estaño o un átomo de zinc; cada R representa independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, hidrocarbilo, típicamente hidrocarbilo  $C_1$  a  $C_{24}$ , incluyendo grupo alquilo o alcoxi y arilo, ariloxi, arilalquilo, arilalkoxi, alquilarilo o alkilariloxi  $C_1$  a  $C_{24}$  teniendo 6 a 24 átomos de carbono tales como un átomo de hidrógeno, átomo de halógeno (p. ej., flúor de clorina, bromina, yodo y sus mezclas derivadas), grupos alquilo (p. ej., metilo, etilo, propilo, pentilo, hexilo, heptilo, decilo, isopropilo, isobutilo, butilo a s, t-butilo), grupos alcoxi (p. ej., metioxi, etoxi, propoxi, butoxi, isopropoxi), grupos arilo (p. ej., fenilo, bifenilo, naftilo), grupos ariloxi (por ejemplo, fenoxi), grupos arilalquilo (p. ej., bencilo, feniletíl), grupos arilalkoxi (benziloxi), grupos alquilarilo (p. ej., tolilo, xilil, cumenil, mesitil), y grupos alkilariloxi (por ejemplo, metilfenoxi) a condición de que al menos un R es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo teniendo de 1 a 24 átomos de carbono o un arilo, grupo arilalquilo o alquilarilo teniendo de 6 a 24 átomos de carbono; y X es el número oxidante de M. Los compuestos organometálicos preferidos son aquellos donde M es aluminio.

Ejemplos representativos de compuestos organometálicos incluyen compuestos de aluminio de alquilo, preferiblemente compuestos de aluminio de trialquilo, tal como aluminio de trimetilo, aluminio de trietilo, aluminio de triisopropilo, aluminio de triisobutilo, tri-N-propilaluminio, triisobutilaluminio, tri-N-butilaluminio, triamilaluminio, y similares; alquil aluminio alcóxidos tales como etil aluminio dietóxido, diisobutil aluminio etóxido, di(terc-butil) aluminio butóxido, diisopropil aluminio etóxido, dimetil aluminio etóxido, dietil aluminio etóxido, di-n-propil aluminio etóxido, di-n-butil aluminio etóxido, y similares; aluminio alcóxidos tales como aluminio etóxido, aluminio propóxido, aluminio butóxido y similares; haluros de aluminio de alquilo o arilo tales como cloruro de aluminio dietilo, dicloruro de aluminio etilo, cloruro de aluminio de diisopropilo y similares; aluminio ariloxides tal como aluminio fenoxide, y similares; y compuestos de aluminio de mezcla de arilo, alquilo o ariloxi, o alquilo e hidruros de aluminio tales como hidruro de dimetilaluminio, hidruro de dietilaluminio, hidruro de diisopropilaluminio, hidruro de di-N-propilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, e hidruro de di-N-butilaluminio. Los compuestos organometálicos más preferidos son los compuestos de aluminio de trialquilo.

En ejemplos donde se usa el compuesto organometálico, éste se puede introducir directamente en la zona de polimerización en un líquido inerte. Cuando se emplea así por adición directamente a la zona de polimerización, la proporción de compuesto organometálico se puede definir como función del peso del aglomerado de soporte. Más específicamente, la proporción de milimoles (mmol) de compuesto organometálico a gramos de aglomerado de soporte empleada puede variar típicamente de aproximadamente 0,001:1 a aproximadamente 100:1, preferiblemente de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 50:1, y de la forma más preferible de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 30:1.

El reactivo organometálico, en caso de existir como parte de la composición de catalizador de sujeto, debería estar presente en de 50  $\mu$ moles a 0,1 moles, preferiblemente de 100  $\mu$ moles a 0,05 moles por gramo de óxido de cromo/aglomerado de soporte, completamente descrito anteriormente.

## ES 2 357 737 T3

Los componentes I y/o I-Pre, II y II se pueden introducir en el líquido inerte en cualquier orden o sustancialmente de forma simultánea. Se prefiere que, cuando los componentes se introducen consecutivamente, estos se introducen en orden rápido; que es, sin un periodo sustancial de retraso entre cada introducción de componentes. Por ejemplo, los componentes se pueden introducir consecutivamente durante un periodo de aproximadamente 1 segundo a 60 minutos, preferiblemente de aproximadamente 30 segundos a 30 minutos, y más preferiblemente de aproximadamente 1 minuto a 10 minutos después de la introducción del componente previo. Alternativamente, los componentes se pueden introducir al mismo tiempo.

La mezcla de al menos un compuesto (I) de formación de ligando, o alternativamente, reactivos (I-Pre) capaces de formar directamente un ligando (todos referidos en la siguiente discusión como componente (I), compuesto (II) de metal de transición (referido en la siguiente discusión como componente II), y aglomerado de soporte (III) (referido en la siguiente discusión como componente III) se puede realizar fácilmente introduciendo los componentes en un líquido, preferiblemente un líquido sustancialmente inerte (con respecto a la reacción química con los componentes I, II y III), la cual puede servir como un diluyente o solvente para uno o más de los componentes del catalizador.

Líquidos inertes adecuados incluyen líquidos de hidrocarburo, preferiblemente hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, o hidrocarburos aromáticos sustituidos aromáticos o de alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> y sus mezclas derivadas. El líquido inerte también se puede seleccionar de determinados líquidos de oxihidrocarburo inertes, tales como un alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, tal como metanol, etanol, isopropanol, butanol y similares; un di(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquil)éter, tal como éter dietílico, éter de etil propilo y similares; un éter cíclico, tal como tetrahidrofurano, éter dimetílico de etilenoglicol, éter dimetílico de dietilenoglicol y similares; y alquil aldehidos y cetonas. Estos líquidos se pueden utilizar para formar la composición de catalizador según la presente invención y eliminada antes de la composición siendo introducida en la zona de polimerización. Alternativamente, el líquido usado se puede elegir de entre aquellos que pueden ser inertes con respecto al proceso de polimerización contemplado (p. ej. alcanos C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>) y, por lo tanto, se puede utilizar como el líquido para formar la composición de catalizador y para introducir la composición formada en la zona de polimerización. Además, cuando el líquido es inerte con respecto al proceso de polimerización (el monómero y el polímero resultante), la composición se puede formar *in situ* en la zona de polimerización introduciendo los Componentes I, II y III directamente en la zona de polimerización.

Los componentes se introducen en el líquido y se mantienen ahí bajo agitación y en condiciones de temperatura y presión bajas. Hidrocarburos especialmente adecuados incluyen, por ejemplo, 1,2-dicloroetano, diclorometano, pentano, isopentano, hexano, heptano, octano, isooctano, nonano, isononano, decano, ciclohexano, metilciclohexano, tolueno, y combinaciones de dos o más de tales diluyentes. También se pueden usar éteres tales como dietiléter y tetrahidrofurano.

Se pueden introducir Componentes I y/o I-Pre, II y III en el líquido inerte en cualquier orden o sustancialmente de forma simultánea. Se prefiere que, cuando los componentes se introducen consecutivamente, éstos se introduzcan en orden rápido; que es, sin un periodo sustancial de retraso entre cada introducción de componentes. Por ejemplo, los componentes se pueden introducir consecutivamente durante un periodo de aproximadamente 1 segundo a 60 minutos, preferiblemente de aproximadamente 30 segundos a 30 minutos, y más preferiblemente de aproximadamente 1 minuto a 10 minutos.

La temperatura del líquido en el cual se agregan los componentes puede variar típicamente de aproximadamente 0 a aproximadamente 200°C, preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 150°C, y de la forma más preferible de aproximadamente 20 a aproximadamente 100°C (p. ej. de 60 a aproximadamente 100°C). Los componentes se pueden contactar a una presión reducida, atmosférica o elevada. Se prefieren las condiciones ambientales. La condición atmosférica de la zona de mezclado debería ser preferiblemente sustancialmente anaeróbica y anhidra.

Los componentes se mezclan durante un periodo, preferiblemente de 0,5 horas a 24 horas, más preferiblemente de 1 a 12 horas y de la forma más preferible de 1 a 5 horas para proporcionar una composición de catalizador sustancialmente uniforme.

Cuando la composición de catalizador se forma fuera de la zona de polimerización, el producto formado se puede separar del líquido inerte, por filtración, destilación al vacío o similar para proporcionar una composición de catalizador preformada sólida.

El catalizador preformado sólido se almacena preferiblemente bajo condiciones anaeróbicas hasta introducirse en una zona de reacción de polimerización para el uso en la formación de productos de poliolefina. La composición de catalizador resultante se almacena de forma estable durante aproximadamente 3 a 6 meses o más tiempo.

Alternativamente, la mezcla de los Componentes I, II y III en el hidrocarburo líquido inerte (con respecto a los componentes y la composición resultante), puede quedar sin separación o purificación como una sustancia semilíquida y usarse directamente como una composición de catalizador de polimerización. Así, la presente composición de catalizador se puede formar por el monopaso de mezcla de los componentes fácilmente disponibles en un líquido inerte y luego o bien transfiriendo directamente la dispersión líquida formada en la zona de reacción por polimerización o colocándola en almacenamiento bajo condiciones aneróbicas para una introducción posterior en la zona de reacción por polimerización. En esta forma de realización, el líquido inerte usado para formar la dispersión se elige preferiblemente de entre los líquidos que (A) son miscibles con los líquidos usados en la zona de reacción por polimerización,

## ES 2 357 737 T3

(b) son inertes con respecto a los solventes, monómero(s) y productos de polímero contemplados y (c) son capas de suspender o dispersar el Componente III (p. ej., es un no-solvente para el aglomerado activador de soporte).

5 La presente composición de catalizador de polimerización se puede formar *in situ* en una zona de reacción de polimerización de fase líquida. Los componentes I, II y III se pueden introducir nítidos o como una solución en un líquido inerte, el cual puede ser el mismo líquido que el de los medios de polimerización. Estos componentes se pueden introducir en la zona de polimerización o bien como sólidos o como mezclas en líquidos inertes. En cualquier caso, el/los líquido(s) usado(s) para introducir los componentes formando la presente composición de catalizador es preferiblemente mezclable con el líquido usado como el medio de polimerización.

10 En procesos de polimerización discontinuos, los componentes formando la presente composición de catalizador se pueden introducir antes de, al mismo tiempo que o después de la introducción del alimento de monómero olefínico. Se ha descubierto que la presente composición de catalizador se forma rápidamente bajo condiciones de polimerización normales para mostrar actividad catalítica alta y proporcionar un producto de polímero de alto peso molecular.

15 La cantidad de Componentes I y II en el hidrocarburo líquido inerte debería ser controlado para proporcionar una proporción molar de aproximadamente 0,01/1 a 10/1 y preferiblemente de 0,1/1 a 2/1 y de la forma más preferible de 0,1/1 a 1/1 de Componentes I y II y una proporción de micromoles de Componente I (ligando o los reactivos precursores combinados) a gramos de Componente III (aglomerado de soporte) de típicamente entre aproximadamente 20 5:1 y aproximadamente 500:1, preferiblemente de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 250:1, y de la forma más preferible de aproximadamente 30:1 a aproximadamente 100:1 (p. ej., 60:1).

25 Se ha observado de forma imprevista que la presente composición muestra una actividad catalítica de polimerización más alta que las composiciones compuestas por precatalizador que se han formado primero usando el mismo ligando y compuesto de metal de transición y luego impregnando el precatalizador preformado sobre el mismo aglomerado de soporte, como se utiliza en este caso. La razón exacta para esta mejora no se conoce pero es una indicación que la presente composición de catalizador es única. Además, la presente composición de catalizador se puede usar eficazmente sin la necesidad de un cocatalizador, como normalmente se cree necesario.

30 La composición de catalizador de la presente invención y el depurador (cuando se usa) se pueden o bien introducir en la zona de polimerización consecutivamente o simultáneamente. Cuando se introducen simultáneamente, éstos se pueden formar primero en una mezcla común con un líquido de hidrocarburo que es mezclable con el líquido de hidrocarburo en la zona de reacción.

35 La cantidad de composición de catalizador y el depurador contenido en un líquido de hidrocarburo de la zona de reacción de polimerización puede variar pero se debería controlar para proporcionar una cantidad eficaz para mantener la reacción de polimerización en la zona de reacción, como se puede determinar fácilmente por aquellos expertos en esta técnica.

40 La composición de catalizador de la presente invención se puede usar para la polimerización, típicamente la polimerización por adición, procesos donde uno o más monómeros se contactan con el presente sistema de catalizador (o bien en su líquido original inerte o como producto de sólido separado, como se ha descrito anteriormente) o por introducción directa en la zona de polimerización bajo condiciones de polimerización.

45 Monómeros polimerizables adecuados incluyen monómeros etilénicamente insaturados, compuestos acetilénicos; dienos no conjugados o conjugados, y polienos. Monómeros preferidos incluyen olefinas, por ejemplo alfa-olefinas teniendo de 2 a 20.000, preferiblemente de 2 a 20, y más preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono y combinaciones de dos o más de tales alfa-olefinas. Alfa-olefinas especialmente adecuadas incluyen, por ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metilpenteno-1, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno o combinaciones de los mismos, al igual que vinilo de cadena larga productos reactivos poliméricos o oligoméricos terminados formados durante la polimerización y  $\alpha$ -olefinas C<sub>10-30</sub> específicamente añadidas a la mezcla reactiva para producir ramas de cadena relativamente larga en los polímeros resultantes. Preferiblemente, las alfa-olefinas son etileno, propeno, 1-buteno, 4-metil-penteno-1, 1-hexeno, 1-octeno, y combinaciones de etileno y/o propeno con una o más de tales otras alfa-olefinas. Otros monómeros preferidos incluyen 55 estireno, estirenos sustituidos de halo o alquilo, tetrafluoroetileno, vinilciclobuteno, 1,4-hexadieno, dicitropentadieno, etilideno norborneno, y 1,7-octadieno. También se pueden emplear mezclas de los monómeros mencionados arriba. El más preferido es el etileno solo o con otras alfa-olefinas.

60 Además, los monómeros de polimerización pueden incluir monómeros insaturados etilénicamente funcionalizados donde el grupo funcional se selecciona de hidróxilo, ácido carboxílico, ésteres de ácido carboxílico, acetatos, éteres, amidas, aminas y similares.

65 Más específicamente, los sistemas catalizadores descritos aquí son útiles para producir polímeros usando técnicas de polimerización de alta presión, polimerización de solución, polimerización de sustancia semilíquida, o polimerización de fase gaseosa. Como se utiliza en este caso, el término polimerización incluye copolimerización y terpolimerización, y los términos olefinas y monómeros olefínicos incluyen olefinas, alfa-olefinas, diolefinas, monómeros estirénicos, monómeros acetilénicamente insaturados, olefinas cíclicas, y sus mezclas derivadas.

## ES 2 357 737 T3

Por ejemplo, la polimerización de monómeros de olefina puede llevarse a cabo en la fase gaseosa fluidizando, bajo condiciones de polimerización, un lecho comprendiendo el polvo de poliolefina objetivo y partículas de la presente composición de catalizador usando una corriente de gas fluidizante comprendiendo monómero gaseoso. En un proceso de solución la (co)polimerización se lleva a cabo típicamente introduciendo el monómero en una solución o suspensión de o bien la composición de catalizador preformada o sus componentes en un hidrocarburo líquido bajo condiciones de temperatura y presión de manera que la poliolefina producida se forme como una solución en el diluyente de hidrocarburo. En el proceso de sustancia semilíquida, la temperatura, presión y elección de diluyente son de tal manera que el polímero producido se forma como una suspensión en un diluyente de hidrocarburo líquido.

El presente sistema de catalizador (composición de catalizador) se puede emplear ventajosamente en alta presión, solución, sustancia semilíquida o proceso de polimerización de fase gaseosa. Se conocen métodos y aparatos para efectuar tales reacciones de polimerización. El sistema de catalizador según la presente invención se puede usar en cantidades similares y bajo condiciones similares generalmente conocidas para catalizadores de polimerización de olefina. Típicamente para el proceso de sustancia semilíquida, la temperatura es de aproximadamente 0°C a justo por debajo de la temperatura en la que el polímero se vuelve soluble en el medio de polimerización. Para el proceso de fase gaseosa, la temperatura es de aproximadamente 0°C a justo por debajo del punto de fusión del polímero. Para el proceso de solución, la temperatura es típicamente la temperatura donde el polímero es soluble en el medio de reacción, hasta aproximadamente 275°C.

La presión usada se puede seleccionar de una gama relativamente amplia de presiones adecuadas, p. ej., de sub-atmosférica a aproximadamente 20.000 psi. Presiones preferidas pueden variar de atmosférica a aproximadamente 1.000 psi, y más preferiblemente de 50 a 550 psi. En la sustancia semilíquida o proceso de formación de partículas, el proceso se realiza adecuadamente con un diluyente líquido inerte tal como un hidrocarburo alifático saturado. El hidrocarburo es típicamente un hidrocarburo de C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub>, p. ej., propano, isobutano o un líquido de hidrocarburo aromático tal como benceno, tolueno o xileno. El polímero se puede recuperar directamente del proceso de fase gaseosa, por filtración o evaporación de la sustancia semilíquida del proceso de sustancia semilíquida, o evaporación de solvente en el proceso de solución.

La composición de catalizador soportada de la presente invención se puede usar como la composición de catalizador única en la polimerización de olefinas. Alternativamente, se puede utilizar en combinación con al menos una especie de catalizador adicional activa tal como materiales conteniendo ligando bidentado o tridentado de geometría restringida de metaloceno. Por ejemplo, las composiciones de catalizador de la presente invención se pueden mezclar con al menos un particulado de catalizador preformado adicional que utiliza un aglomerado de soporte formado de una mezcla comprendiendo (a) al menos un componente de óxido inorgánico, y (b) al menos un componente estratificado con ión, el cual opcionalmente tiene átomos de cromo inmovilizados sobre y/o en el aglomerado.

La configuración morfológica en la cual se emplean las especies de catalizador adicionales típicamente implican el uso de al menos unas especies adicionales catalíticas absorbidas o adsorbida en y/o sobre (a) unas partículas de aglomerado de soporte en las cuales se inmoviliza cromo en el aglomerado de soporte; (b) unas partículas de aglomerado de soporte que no contienen cromo, tal y como se describe en este caso; o (c) mezclas de (a) y (b). Tales catalizadores adicionales se describen en las solicitudes estadounidenses con número de serie 60/287.607; número de serie 60/287.602; número de serie 60/287.617; y número de serie 60/287.600; y las solicitudes estadounidenses presentadas al mismo tiempo y en trámite junto con la presente teniendo los números de serie 10/120.289 (número de patente estadounidense 6.734.131); número de serie nosotras 10/120.291 (número de patente estadounidense 6.927.261); número de serie estadounidense 10/120.317 (número de patente estadounidense 6.686.306); número de serie estadounidense 10/120.331 (número de patente estadounidense 6.943.224); y número de serie estadounidense 10/120.314 (número de patente estadounidense 6.946.420); siendo incorporadas las instrucciones aquí en su integridad por referencia.

Por ejemplo, el granulado adicional se puede formar:

- I. contactando sustancialmente de forma simultánea o consecutiva en un medio líquido al menos un compuesto de formación de ligando comprendiendo al menos un compuesto de formación de ligando bidentado o al menos un compuesto de formación de ligando tridentado o mezclas derivadas con un compuesto de metal de transición y con un aglomerado activador de soporte comprendiendo (a) al menos un componente de óxido inorgánico, y (b) al menos un componente estratificado conteniendo iones. El aglomerado puede tener además átomos de cromo inmovilizados sobre y/o en el aglomerado. Las partículas resultantes tienen el componente de catalizador (s) contenido sobre tal aglomerado activador de soporte;
- II. contactando sustancialmente de forma simultánea o consecutiva en un medio líquido al menos un catalizador de coordinación diferente del usado para formar la presente composición comprendiendo al menos un compuesto conteniendo ligando de metal de transición bidentado o al menos un compuesto conteniendo ligando de quelato de metal de transición tridentado o mezclas derivadas solas o con al menos un compuesto de metal de transición de geometría restringida (e. g. un metaloceno o sus precursores, tal como un compuesto de ciclopentadienilo y un metal seleccionado de titanio, circonio o hafnio) con un aglomerado activador de soporte comprendiendo (a) al menos un componente de óxido inorgánico, y (b) al menos un componente estratificado conteniendo iones. El aglomerado puede tener además átomos de cromo inmovilizados sobre y/o en el aglomerado. Las partículas resultantes tienen el componente de catalizador (s) contenido sobre tales aglomerados activadores de soporte;

## ES 2 357 737 T3

5 III. contactando sustancialmente de forma simultánea o consecutiva en un medio líquido una mezcla comprendiendo a) al menos un compuesto conteniendo ligando de metal de transición bidentado o al menos un compuesto conteniendo ligando de metal de transición tridentado o mezclas derivadas con b) al menos un metaloceno o compuesto de metal de transición de geometría restringida (p. ej. un metaloceno o sus precursores, tal como un ciclopentadieno o sus compuestos derivados y un metal seleccionado de titanio, circonio o hafnio), y con c) un aglomerado activador de soporte comprendiendo (a) al menos un componente de óxido inorgánico, y (b) al menos un componente estratificado conteniendo iones. El aglomerado puede tener además átomos de cromo inmovilizados sobre y/o en el aglomerado. Las partículas resultantes tienen el/los componente(s) de catalizador contenido(s) en tal aglomerado activador de soporte; o

10 IV. contactando sustancialmente de forma simultánea o consecutiva en un medio líquido al menos un metaloceno o compuesto de metal de transición de geometría restringida (p. ej. un metaloceno o sus precursores, tal como un ciclopentadieno o sus compuestos derivados y un metal seleccionado de titanio, circonio o hafnio), con un aglomerado activador de soporte comprendiendo (a) al menos un componente de óxido inorgánico, y (b) al menos un componente estratificado conteniendo iones. El aglomerado puede tener además átomos de cromo inmovilizados sobre y/o en el aglomerado. Las partículas resultantes tienen el/los componente(s) de catalizador contenido(s) en tal aglomerado activador de soporte.

20 El presente catalizador se puede emplear con las especies de catalizador adicionales en cualquier proporción. Así, uno puede personalizar la mezcla para mejorar una o más de las propiedades de la composición de catalizador resultante. Por ejemplo, si el catalizador particular de la presente invención proporciona un polímero de un monómero particular que muestra una distribución de peso molecular bimodal con una modalidad que es sustancialmente mayor que la otra, un segundo catalizador soportado (catalizador adicional) se puede utilizar para modificar la naturaleza bimodal del producto de polímero resultante. La identidad específica del/de los catalizador(es) adicional(es) soportado(s) y la proporción exacta a usar para formar el aditivo dependerá de la modificación de la propiedad que se está observando, la naturaleza de cada componente de catalizador y las condiciones de polimerización contempladas. Tales condiciones se pueden determinar por experimentación simple por un experto en esta técnica.

30 Por ejemplo, en una forma de realización donde la presente composición de catalizador se emplea en una mezcla con partículas de especie(s) de catalizador adicional(es), la presente composición de catalizador puede ser un componente de un sistema de catalizador que comprende de aproximadamente 1 a aproximadamente 99 (p. ej. 10 a 90, tal como 20 a 85) por ciento en peso de aglomerado de soporte de la presente composición de catalizador y de aproximadamente 95 a aproximadamente 2 (p. ej. 90 a 10, tal como 80 a 15, respectivamente) por ciento en peso de aglomerado activador de soporte de la segunda especie(s) de catalizador soportada adicional formada de complejos de metal de transición tridentados o bidentados soportados, un compuesto de metal de transición de metaloceno o de geometría forzada o precursores del complejo o del compuesto., respectivamente, o mezclas derivadas.

40 En otra forma de realización, el presente catalizador puede ser un componente de una composición de catalizador en la cual cada partícula es un compuesto de las especies de catalizador de la presente invención y al menos una especie de catalizador adicional. Las partículas compuestas se pueden formar mezclando físicamente producto de la mezcla de los Componentes I, II y III como se describe en este caso arriba y una especie de catalizador adicional formada previamente como también se describe anteriormente y reformando el material granuloso o introduciendo al menos una especie de catalizador adicional durante la formación de las especie de catalizador formada según la presente invención. La proporción del presente catalizador al catalizador adicional dentro de cada partícula puede variar mucho y dependerá del resultado final particular deseado (actividad de catalizador, propiedades de polímero, etc). La composición de las partículas puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 5 a aproximadamente 98 (p. ej., 10 a 90, tal como 20 a 85) por ciento en peso de un primer componente de catalizador formado de componentes I, II y III según la presente invención y de aproximadamente 95 a aproximadamente 2 (p. ej., 90 a 10, tal como 80 a 15, respectivamente) por ciento en peso de un segundo componente de catalizador adicional. Los compuestos útiles en la formación de cada una de las partículas compuestas arriba se describen en las solicitudes de patente estadounidenses anteriormente referenciadas presentadas al mismo tiempo que esta solicitud.

55 Los compuestos útiles en la formación de cada uno de las partículas compuestas anteriores se describen en las solicitudes provisionales estadounidenses referenciadas anteriormente y solicitudes de patente estadounidenses presentadas al mismo tiempo que esta solicitud, siendo incorporadas las instrucciones aquí por referencia.

60 Se ha observado de forma imprevista que la presente composición de catalizador proporciona un producto de poliolefina (por ejemplo, polietileno) teniendo una distribución de peso molecular bimodal. Así, la presente composición de catalizador proporciona un proceso de polimerización mejorado donde polímero teniendo una distribución de peso molecular bimodal se puede formar en una única zona de reacción.

65 Todas las referencias aquí a elementos o metales de un cierto Grupo se refieren a la Tabla Periódica de los Elementos en el Diccionario Químico Condensado de Hawley, 12ª Edición. También, cualquier referencia al Grupo o Grupos debe ser al Grupo o Grupos como se refleja en esta Tabla Periódica de Elementos usando el nuevo sistema de notación para numerar grupos.

## ES 2 357 737 T3

Los siguientes ejemplos se dan como ilustraciones específicas de la invención. Se debe entender, no obstante, que la invención no se limita a los detalles específicos expuestos en los ejemplos. Todos las partes y los porcentajes en los ejemplos, al igual que en el resto de la especificación, son en peso a menos que se especifique de otra manera.

5 Además, cualquier rango de números nombrado en la especificación, tal como el que representa un conjunto particular de propiedades, unidades de medida, condiciones, estados físicos o porcentajes, se destina literalmente a incorporar expresamente aquí por referencia o de otra manera, cualquier número decreciente dentro de tal rango, incluyendo cualquier subconjunto de números dentro de cualquier rango así nombrado.

10

### Ejemplo 1

#### *Preparación de Aglomerado de soporte*

15 Parte A

#### *Preparación de hidrogel de sílice base*

20 El gel de sílice se preparó mezclando una solución acuosa de silicato sódico y ácido sulfúrico bajo agitación y temperatura adecuadas para formar un sol de sílice que transforme en un gel en aproximadamente 8 minutos. El gel resultante se lavó de base con solución de amonio ( $\text{NH}_3$ ) diluyente (aproximadamente 2% en peso) a 65,5°C (150°F) durante 18 a 36 horas. Durante este tiempo, el gel de sílice se limpió de subproductos de sal y el área de superficie se modificó. El lavado de base se siguió de un lavado de agua dulce donde el gel se colocó en un baño recirculante a 82°C.

25

El gel lavado de base fue envejecido a 65-82°C durante aproximadamente 36 horas y a un pH de 6 a 7 para una muestra designada 1A, y a un pH de 7.5 a 9 para otra muestra designada 1B. El área de superficie del gel se redujo así a aproximadamente 600 m<sup>2</sup>/g para la muestra 1A y a 300 m<sup>2</sup>/g para la muestra 1B. El gel lavado con agua resultante de las muestras 1A e 1B tienen un contenido de SiO<sub>2</sub> de aproximadamente un 35% en peso con el equilibrio siendo agua, y un Tamaño de Partícula Medio (APS) de las muestras 1A e 1B de 0,5 a 2,0 micras.

30

#### Parte B(i)

35 *Preparación de Muestra de Hidrogel Molido en Húmedo 2A (SA 600 m<sup>2</sup>/g)*

Un gel de sílice de la muestra 1A preparada según la Parte A se sometió a molienda húmeda en un molino de arena. Entonces se añadió suficiente agua al mismo para hacer una sustancia semilíquida de un 20% en peso de sólidos. El tamaño de partícula de la muestra en masa se redujo con un molino de cuchillas y se procesó a través de un molino de arena mojada para reducir el tamaño de partícula medio (APS) a <100 micras. La muestra se molió después en arena. La sustancia semilíquida se bombeó a través del triturador de arena a 1 litro por minuto con una carga media de un 80% (4 litros) de perlas de silicato de zirconio de 1,2 mm. El tamaño de partícula medio se redujo a 8 y 10 micras y la distribución de tamaño de partícula fue de 4/8/15 micras para D10, D50 y D90. El área de superficie fue 600 m<sup>2</sup>/g. La muestra molida mojada resultante se designó muestra 2A. La muestra 2A tuvo un contenido coloidal de entre un 20 y un 25% en peso como se determina por centrifugado.

45

#### Parte B(ii)

50 *Preparación de la muestra de hidrogel molida mojada 2B (SA 300 m<sup>2</sup>/g)*

Ejemplo 1, la Parte B(i) se repitió usando la muestra de gel de sílice de base 1B. La muestra molida mojada resultante se designó Muestra 2B y tuvo un contenido coloidal de entre un 15 y un 30% en peso como se determina por centrifugado y una SA de 300 m<sup>2</sup>/g. El material resultante se designó muestra 2B.

55

#### Parte C

#### *Preparación de la muestra molida seca 3B (SA 300 m<sup>2</sup>/g)*

60

Una Muestra de gel de sílice de base 1B preparada según la Parte A se sometió a un procedimiento de molienda en seco de la siguiente manera:

65 La muestra se secó por atomización a un contenido de humedad inferior al 10% en peso. La muestra de polvo secado se molió luego a un tamaño de partícula medio (APS) de aproximadamente 5 micras, un área de superficie (SA) de aproximadamente 300 m<sup>2</sup>/g, y un volumen de poro N2 de 1,5 cc/g. La muestra resultante se designó muestra 3B.

## ES 2 357 737 T3

### Parte D

#### *Preparaciones de la Muestra molida seca 3A (600 m<sup>2</sup>/g)*

- 5 La Parte C se repitió excepto porque el gel de sílice de base fue la Muestra 1A preparada conforme al ejemplo 1, Parte A. La muestra molida seca resultante tiene un contenido de humedad inferior al 10% en peso, un AP de 5 micras y una SA de 600 m<sup>2</sup>/g. La muestra resultante se designó muestra 3A.

### 10 Parte E

#### *Preparación de sustancia semilíquida de sílice*

- 15 Seis mezclas diferentes (designadas Runs 1 a 6) de la Muestra 2B y la Muestra 3B se prepararon en proporciones de peso de Muestra 3B (molida en seco): Muestra 2B (molida en húmedo) como se proporcionan en la Tabla I. Antes del mezclado, la Muestra 3B se mezcló en agua a un contenido de sólidos del 20% en peso usando un mezclador. La sustancia semilíquida de la Muestra 3B se añadió después al 20% en peso de contenido de sólidos de la sustancia semilíquida acuosa de la Muestra 2B en cantidades suficientes para conseguir las proporciones proporcionadas en la Tabla I.

20 TABLA I

25

Sustancias semilíquidas de soporte de sílice				
Muestra 3B (Molida en seco):Muestra 2B (Molida en húmedo)				
Número Run	Ex. No.	Proporción de % en peso	Proporción de peso	
1	Ex 1 Parte E	79/21	3,75:1	
2	Ex 1 Parte E	78/22	3,50:1	
3	Ex 1 Parte E	75/25	3,00:1	
35	4	Ex 1 Parte E	70/30	2,25:1
40	5	Ex 1 Parte E	60/40	1,50:1
	6	Ex 1 Parte E	0/100	0:1

### 45 Parte F

#### *Preparación de mezclas de soporte de sílice alternas*

- 50 La Parte E se repitió excepto porque la muestra 3B (300 m<sup>2</sup>/g) se sustituyó por la Muestra 3A (600 m<sup>2</sup>/g) y la Muestra 2B (300 m<sup>2</sup>/g) se sustituyó por la Muestra 2A (600 m<sup>2</sup>/g). Las proporciones molido en seco/molido en mojado empleadas se resumen en la Tabla V y las mezclas se designaron Runs 7 a 9.

55 TABLA II

60

Muestra 3A (Molida en húmedo):Muestra 2A (Molida en húmedo)			
Número Run	Proporción de % en peso	Proporción de peso	
7	75/25	3,00:1	
8	60/40	1,50:1	
65	9	0/100	0:1

## ES 2 357 737 T3

### Parte G

#### *Preparación de sustancia semilíquida de arcilla*

5 Se obtuvo una arcilla de montmorilonita disponible a través de Southern Clay, bajo los nombres comerciales, Montmorillonite BP Colloidal Clay. Esta arcilla tiene las siguientes propiedades como se resumen en la Tabla III.

TABLA III

Composición química de arcilla coloidal BP de montmorilonita			
Composición química		Propiedades Físicas	
Componente	% en peso	Apariencia	Polvo
SiO <sub>2</sub>	69,5	Densidad en Masa Aparente	0,45 g/cc
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,4	Área de Superficie	70 m <sup>2</sup> /g
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,0	APS	1,5 microns
MgO	2,3	Diámetro de Poro Medio	114 Å
CaO	1,0	Volumen de Poro Total	0,20 cc/g
Na <sub>2</sub> O	2,7		
SO <sub>4</sub>	0,6		

### Parte H

#### *Preparación de Sustancia semilíquida de sílice/arcilla para secado por atomización*

35 Cada una de las mezclas de sílice de Runs 1 a 9 se combinó con la sustancia semilíquida de arcilla de la Parte B en una manera suficiente para controlar la proporción de peso de sílice: sólidos secos de arcilla para ser como se muestra en la Tabla IV. Cada sustancia semilíquida se ajustó con ácido (ácido sulfúrico) o base (hidróxido amónico) para conseguir una sustancia semilíquida a pH 7-8.5. El APS de los sólidos de sustancia semilíquida fue de aproximadamente 4 a 5 micras, el contenido de sólidos secos total de la sustancia semilíquida fue aproximadamente 15 a 18% en peso. Las mezclas resultantes se designan Runs 10 a 18.

TABLA IV

Sustancia Semilíquida de Secado por Atomización o Secado en Bandejas y Condiciones			
Run No.	Ex. No.	Fuente de Sílice (Run Nos.)	Sílice:Proporción de Sólidos Secos de Arcilla (p/p)
10	Ex 1 Pt H	1	95:5
11	Ex 1 Pt H	2	90:10
12	Ex 1 Pt H	3	80:20
13	Ex 1 Pt H	4	65:35
14	Ex 1 Pt H	5	50:50
15	Ex 1 Pt H	6	25:75
16	Ex 1 Pt H	7	80:20
17	Ex 1 Pt H	8	50:50
18	Ex 1 Pt H	9	25:75

## ES 2 357 737 T3

### Parte I

#### *Secado por atomización de la sustancia semilíquida de sílice/arcilla*

5 El valor de pH de la sustancia semilíquida de sílice/arcilla se ajustó y se bombeó hasta un secador por atomización para secar la mezcla y para formar aglomerados microesferoidales. Todo el secado por atomización se lleva a cabo usando un secador por atomización Bowen de un diámetro 3-ft. con temperaturas de entrada-salida de 350/150°C y una boquilla pulverizadora de dos fluidos usando aire a 10-30 psi para atomizar la sustancia semilíquida. El aire a través de-puesto del Niro se humecta para tener la cámara de pulverización bajo vacío de agua de 7" y la sustancia semilíquida se introduce a 250-300 cc/min. El producto se recoge después en el recipiente de la cámara colectora, localizada directamente bajo la cámara de desecación, donde la fracción de coarsest gotea desde la entrada de aire. Otras fracciones más pequeñas van a un recipiente de recogida de ciclón y las más pequeñas a una bolsa cámara. El material de la cámara se criba después a través de 200 a 250 mallas para dar el APS deseado de 40-55 micras. Los volátiles totales (TV%) a 954,4°C (1750°F) del producto secado por atomización están en el rango de 2-20% en peso, secado así en un horno de lecho estático a 150-800°C se usa luego para bajar los volátiles totales hasta un 0,5-5%.

El rendimiento total del material del recipiente colector de la cámara del secador por atomización y de cribar el mismo es de aproximadamente un 15-20% en peso.

20 La Tabla V abajo muestra las propiedades morfológicas de sílice/arcilla de los aglomerados resultantes. Las muestras de aglomerado resultantes son designadas Runs 19 a 27.

TABLA V

25

Propiedades de Producto de Aglomerado de soporte de Arcilla/Sílice secado por atomización							
Run No.	Ex. No.	Fuente de la Sustancia Semilíquida de la Tabla VII (Run No.)	Propiedades del Aglomerado				
			Sílice/Arcilla (Weight Ratio)	APS (micras)	SA (m <sup>2</sup> /g)	Vol. de Poro (cc/g)	Procedimiento de secado
19	Ex 1	10	95: 5	45	275	1,65	Atomizado
20	Ex 1	11	90:10	45	268	1,61	Atomizado
21	Ex 1	12	80:20	45	251	1,48	Atomizado
22	Ex 1	13	65:35	45	213	1,28	Atomizado
23	Ex 1	14	50:50	45	185	1,04	Atomizado
24	Ex 1	15	25:75	45	160	0,64	Atomizado
25	Ex 1	16	80:20	45	494	1,16	Atomizado
26	Ex 1	17	50:50	45	322	0,83	Atomizado
27	Ex 1	18	25:75	45	192	0,54	Atomizado

50

### Ejemplo 2

55

#### *A. Procedimiento general para la preparación de material de aglomerado de soporte inmovilizado de Cr*

60 El aglomerado de soporte inmovilizado de cromo se preparó por secado por atomización de una mezcla acuosa (conteniendo aproximadamente un 15% de sólidos) de arcilla [montmorilonita, APS (tamaño de partícula medio) aproximadamente 1,5  $\mu$ m], polvo de sílice molido en húmedo (APS aproximadamente 5  $\mu$ m), hidrogel de sílice molido con arena (conteniendo <25% de coloide; APS aproximadamente 5-8  $\mu$ M), y solución de acetato de cromo (1% en peso). Los porcentajes de la arcilla, el polvo de sílice y el hidrogel se pueden variar para encontrar las propiedades físicas deseadas específicas de las partículas. La AS (área de superficie) es normalmente entre 185-600 m<sup>2</sup>/g, mientras que el VP (volumen de poro N<sub>2</sub>) es de 0,6-1,6 cc/g.

65

## ES 2 357 737 T3

### B. Catalizador de aglomerado de soporte inmovilizado de cromo de alimento secado por atomización (SDF)

Una sustancia semilíquida sólida del Ejemplo I, Tabla 4, Run 16 se mezcló con un 1% en peso de solución de acetato de cromo. Esta sustancia semilíquida se usó como alimento del secador por atomización para dar partículas esféricas teniendo 464 m<sup>2</sup>/g de área de superficie y 1,24 cc/g de volumen de poro (N<sub>2</sub>). El tamaño de partícula para este material fue de 53 micras.

### Ejemplo 3

#### Oxidación de catalizador de Aglomerado de soporte inmovilizado de cromo

Aproximadamente 30 c.c. de cada muestra se fluidificaron en un tubo de cuarzo (4,8 cm O.D.) que tuvo un material sinterizado para soportar el polvo de catalizador. Aire seco previamente pasado a través de lechos conteniendo alúmina activada (típicamente menos de 1 ppm de H<sub>2</sub>O) se usaron como medio fluidizante. La velocidad de la corriente de aire seca fue de 40 litro por hora. El lecho fluidificado se calentó a una velocidad de 400°C/hora a la temperatura preestablecida de 593°C, la cual se mantuvo constante durante 5 horas. El tubo de cuarzo con la muestra de catalizador activada se transfirió luego a un contenedor de vidrio bajo nitrógeno seco para su almacenamiento. El aglomerado de soporte inmovilizado de Cr (Ejemplo 2 Parte B) usado para soportar el ligando bi- o tridentado formado *in situ* conteniendo complejos de metal de transición se activaron en lecho fluidificado con una corriente de oxígeno seca.

### Ejemplo 4

#### A. Método de polimerización

En los experimentos de polimerización de sustancia semilíquida de éste y los siguientes ejemplos, a menos que se indique lo contrario, un reactor Zipperclave de 2 litros (Autoclave Engineers, Inc.) se restituyó de forma inerte calentando al vacío a la temperatura de polimerización de 80°C, durante 90 minutos. Una carga de reactor consistiendo en una mezcla de 400 ml de heptano seco desgasificado y la cantidad específica de tri-isobutilaluminio y el sistema de catalizador soportado especificado se inyectaron en el reactor. Mientras que el contenido de reactor se agitó a 500 r.p.m., se introdujo etileno rápidamente hasta que se obtuvo una presión de reactor final de 200 psig. La temperatura de polimerización declarada se mantuvo mediante un baño maría circulante. Se suministró etileno a la presentación vía un controlador de flujo de masa para mantener la presión del reactor a aproximadamente 200 psig. Después de 60 minutos, la introducción de etileno se detuvo y el reactor se enfrió a temperatura ambiente y se ventiló. La sustancia semilíquida de polímero resultante se filtró y lavó con metanol y acetona para desactivar cualquier catalizador residual, se filtró y se secó en un horno de vacío a aproximadamente 50°C durante al menos tres horas a peso constante. Tras el secado, el polímero se pesó para calcular la actividad de catalizador y una muestra de polímero seco se usó para determinar la densidad en masa aparente según el procedimiento de Peso molecular de polímero de ASTM 1895. El peso molecular del polímero y los datos de distribución de peso molecular se obtuvieron por GPC, donde se indica.

#### B. Preparación de catalizador doble de aglomerado de soporte inmovilizado de Cr (Ni/Cr) usando ligando de diimina orgánico

Una sustancia semilíquida de tolueno (60 ml) de 3 gramos de aglomerado de soporte seco inmovilizado de Cr tratado con oxígeno del Ejemplo II, Parte B (temperatura de activación: 540°C) se contactó con 80 mg (160 μmoles) de compuesto formador de ligando bi-dentado de bis-imina (bis-2 diisopropilnilina-1,8-naftilileno) y 80 mg (259 μmoles) de compuesto de metal de transición, NiBr<sub>2</sub> (DME) (DME=1,2-dimetoxietano), a temperatura ambiente y se agitó durante toda la noche (<15 h). La sustancia semilíquida sólida resultante se filtró, lavó con heptano (2 X 15 ml), y se seco al vacío para dar un polvo de flujo libre de color naranja pálido. Rendimiento: 3,15 g.

#### C. Resultados de la polimerización usando catalizador doble de aglomerado de soporte inmovilizado de cromo

100 mg de catalizador de cromo obtenidos del Ejemplo 4B arriba se añadió a una solución de heptano (400 ml) que contenía una cantidad específica de triisobutilaluminio (1M en solución de tolueno) como se muestra en la Tabla VI debajo. La mezcla de catalizador se inyectó en un reactor Zipperclave de 2 litros precalentado (50 o 80°C) y prevaciado. Gas de etileno se introdujo rápidamente en el reactor hasta que éste alcanzó 200 psig. El consumo de etileno se calibra luego por un caudalímetro para mantener la presión de reactor a 200 psig durante una hora. Después de la reacción, el etileno no reaccionado se eliminó y la sustancia semilíquida de heptano/PE se desactivó por la adición de acetona. El líquido sobrenadante se eliminó y el polvo PE granuloso se lavó con acetona y secó en un horno de vacío caliente (60°C) durante al menos 3 h. El rendimiento de catalizador se muestra en la Tabla VI debajo:

# ES 2 357 737 T3

TABLA VI

Rendimiento de Catalizador de usar el catalizador dual Cr-Fe.				
Run	Temperatura de Polimerización	Al-i-Bu <sub>3</sub> Usado	Rendimiento PE	ABD <sup>‡</sup>
#	°C	μmol	g	g/cc
1	50	0.6	68	0,30
2	80	0.1	64	0,25

<sup>‡</sup> ABD = Densidad en masa de polímero aparente.

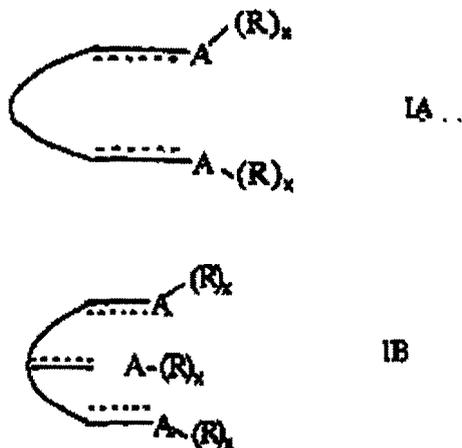
Se obtuvo una velocidad de fusión de carga alta fue demasiado baja para medir los dos polímeros anteriores, indicando polímeros de peso molecular excepcionalmente alto.

Las formas de realización preferidas principales, y modos de operación de la presente invención se han descrito en la solicitud precedente. La invención destinada a protegerse aquí, no obstante, no se debe interpretar como limitada a ser de las formas particulares descritas, ya que éstas deben ser consideradas como ilustrativas antes que restrictivas. Se pueden hacer variaciones y cambios por expertos en la técnica, sin salir del espíritu de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para formar un sistema de catalizador de coordinación útil para la polimerización de olefinas comprendiendo:

proporcionar Componente I seleccionado de al menos un compuesto formador de ligando o compuestos precursores capaces de formar al menos un compuesto formador de ligando donde dicho al menos un compuesto formador de ligando se representa por al menos una de las siguientes fórmulas IA o IB:



donde en cada una de las fórmulas IA y IB de arriba:

cada A representa independientemente un átomo de oxígeno, azufre, fósforo o nitrógeno;

cada R representa independientemente hidrógeno, un hidrocarbilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> no sustituido o sustituido;

cada X representa independientemente un número entero de 0, 1 ó 2, a condición de que cuando A representa un átomo de nitrógeno o fósforo x es 1 cuando dicho átomo A se conecta por un enlace doble (cuando --- representa un enlace doble) y x es 2 cuando dicho átomo A se conecta por un enlace simple (cuando - - - representa un enlace simple) y a condición de que cuando A representa o bien un átomo de oxígeno o azufre x es 0 cuando dicho átomo A se conecta por un enlace doble; y x es 1 cuando dicho átomo A se conecta por un enlace simple; y

las líneas uniendo cada A entre sí A representa un grupo basado en hidrocarburo C<sub>2</sub> a C<sub>90</sub>;

proporcionando como componente II al menos uno un compuesto de metal de transición representado por la fórmula:



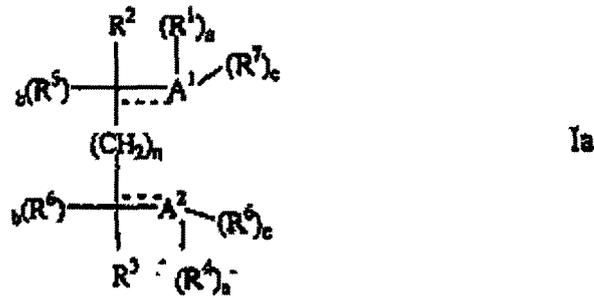
donde

a es un número entero de 0, 1 ó 2 de manera que la suma de (a más 2) es igual a x,

M representa al menos uno de los metales de transición de los Grupos 3 a 10 de la Tabla Periódica; y cada L y L', representan independientemente un elemento seleccionado de hidrógeno, halógeno, y grupo basado en hidrocarburo asociado a través de un enlace covalente a M, o juntos representan un grupo basado en hidrocarburo C<sub>3</sub> a C<sub>24</sub>, asociado a través de un enlace covalente o dativo a M, y el cual, junto con M, constituye una estructura de anillo o anillo fusionado; y proporcionando como Componente III un compuesto de aglomerado de soporte comprendiendo aglomerados de al menos dos componentes comprendiendo (A) al menos un componente de óxido inorgánico y (b) al menos un componente estratificado conteniendo iones; y dicho aglomerado de soporte teniendo además de un 0,1 a un 10 por ciento en peso de átomos de cromo inmovilizados al mismo; o componentes precursores para dicho compuesto seleccionado de (A) al menos un óxido inorgánico y (B) al menos un componente estratificado conteniendo iones y (C) un compuesto de cromo soluble en un líquido inerte en una cantidad eficaz para proporcionar de un 0,1 a un 10 por ciento en peso de cromo inmovilizado con respecto al aglomerado de soporte, siendo dicha proporción de peso (A) a (B) de 0,25:1 a 99:1 contactando los Componentes I, II y III en presencia de un líquido inerte, dicho contacto llevándose a cabo bajo condiciones para causar que los Componentes I, II y III formen una composición de catalizador activada.

ES 2 357 737 T3

2. Proceso según la reivindicación 1 donde el Componente I es al menos un compuesto representado por la fórmula:



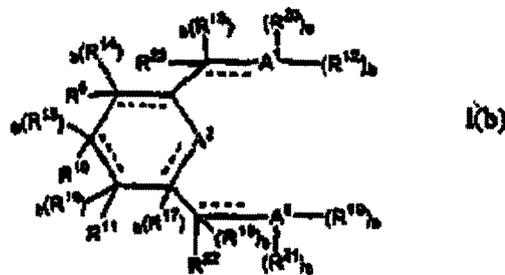
15 donde

$R^1$  y  $R^4$  se seleccionan cada uno independientemente de un grupo hidrocarbilo  $C_1-C_{20}$  no sustituido o sustituido, o un grupo hidrocarbilo fluorinado o junto con grupos adyacentes representa un grupo hidrocarbilenilo  $C_3-C_{20}$ ;

20  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ , y  $R^8$  se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno, un grupo hidrocarbilo  $C_1-C_{20}$  no sustituido o sustituido, o dos grupos R adyacentes cualquiera juntos representan un grupo hidrocarbilenilo  $C_3-C_{20}$  no sustituido o sustituido; cada A representa independientemente oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo;

25  $\text{-----}$  representa un enlace entre un átomo A y un átomo de carbono, donde dicho enlace se selecciona de un enlace único o doble; y a, b y c representan cada uno independientemente 0 ó 1, a condición de que cuando A representa un nitrógeno o fósforo y  $\text{-----}$  representa un enlace doble, entonces a y b son 0 y c es 1 y donde  $\text{-----}$  representa un enlace simple entonces a, b y c son cada uno 1, y cuando A representa oxígeno o azufre y  $\text{-----}$  representa un enlace doble, entonces a, b y c son cada uno 0, y cuando  $\text{-----}$  representa un enlace simple, entonces a y b son cada uno 1 y c es 0.

3. Proceso según la reivindicación 1 donde el Componente I es al menos un compuesto representado por la fórmula:



45 donde:

50  $R^{20}$  y  $R^{21}$  se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno, o un grupo arilo no sustituido o sustituido donde dicha sustitución es un alquilo o un grupo hetero el cual es inerte con respecto a cualquier polimerización contemplada;

$R^{22}$  y  $R^{23}$  se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno, un hidrocarbilo  $C_1-C_{20}$  no sustituido o sustituido;

55  $R^9$  a  $R^{19}$  se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno, un hidrocarbilo  $C_1-C_{20}$  no o sustituido o un grupo funcional inerte;

cada A representa independientemente oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo;

60  $\text{-----}$  representa un enlace entre un átomo A y un átomo de carbono, donde dicho enlace se selecciona de un enlace único o doble; y

65 b y c son cada uno independientemente 0 ó 1, a condición de que cuando A es nitrógeno o fósforo y donde  $\text{-----}$  representa un enlace doble, entonces b es 0 y c es 1 y donde  $\text{-----}$  representa un enlace simple, cada uno de b y c es 1, y cuando A representa oxígeno o azufre y donde  $\text{-----}$  es un enlace doble entonces b y c son cada uno 0 y donde  $\text{-----}$  es un enlace simple entonces b es 0 y c es 1.

## ES 2 357 737 T3

4. Proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde al menos un L del Componente II es un átomo de halógeno seleccionado de clorina o bromina.

5 5. Proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde L y L' del Componente II son átomos de halógeno seleccionados de clorina o bromina.

6. Proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde M del componente II es un metal de transición seleccionado de entre Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt en el estado de oxidación +2 o +3 o Ti, V, Cr, Mn, Zr, Hf en el estado de oxidación +2; +3 o +4 y al menos un L se selecciona de clorina o bromina.

10 7. Proceso según la reivindicación 6 donde M del componente II es un metal de transición seleccionado de Fe, Co, Ni, o Pd, en el estado de oxidación +2 o +3 y al menos un L se selecciona de clorina o bromina.

15 8. Proceso según la reivindicación 2 ó 3 donde el Componente II es cloruro de hierro.

9. Proceso de cualquiera de las Reivindicaciones precedentes donde el Componente III se deriva del óxido inorgánico (A) seleccionado de entre SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlPO<sub>4</sub>, MgO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO · SiO<sub>2</sub> · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> · TiO<sub>2</sub> · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> · Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o SiO<sub>2</sub> · Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · TiO<sub>2</sub> y sus mezclas derivadas.

20 10. Proceso según la reivindicación 9 donde el componente estratificado conteniendo iones (B) del Componente III se deriva de al menos un material estratificado conteniendo iones teniendo interespacios entre los estratos y capaz de mostrar acidez Lewis, teniendo dicho material estratificado un componente catiónico y un componente aniónico, donde dicho componente catiónico está presente en el interespaciado del material estratificado y dicho material estratificado se dispersa íntimamente con dicho componente óxido inorgánico del Componente III.

25 11. Proceso según la reivindicación 9 donde al menos aproximadamente un 80 por ciento en peso del óxido inorgánico (A) del Componente III comprende gel de sílice.

30 12. Proceso según la reivindicación 1 donde en cada uno de IA y IB:

cada A en IA y al menos dos de los A en IB representan nitrógeno;

cada R representa independientemente un grupo hidrocarbilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>;

35 cada x representa independientemente 1 ó 2 y

las líneas uniendo cada A entre sí A representa un radical de hidrocarbilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>.

40 13. Proceso según la reivindicación 2 donde: R<sup>1</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan cada uno independientemente de un grupo hidrocarbilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> no sustituido o sustituido; y cada A representa independientemente oxígeno o nitrógeno.

45 14. Proceso según la reivindicación 3 donde cada A representa oxígeno o nitrógeno; R<sup>20</sup> y R<sup>21</sup> se seleccionan cada uno independientemente de un grupo arilo no sustituido o sustituido; R<sup>12</sup> a R<sup>19</sup> se seleccionan cada uno independientemente de un hidrocarbilo no sustituido o sustituido; R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> son hidrógeno; R<sup>22</sup> y R<sup>23</sup> se seleccionan independientemente de hidrógeno o metilo.

50 15. Proceso según la reivindicación 2 ó 3 donde el Componente III, (B) se deriva de arcilla estratificada y minerales de arcilla teniendo una estructura tridimensional donde enlaces más fuertes están presentes en dos de las tres dimensiones y tienen una carga negativa inferior a 0.

16. Proceso según la reivindicación 10 donde los átomos de cromo se enlazan de manera covalente a átomos de oxígeno del aglomerado de soporte.

55 17. Proceso según la reivindicación 2 ó 3 donde el Componente III comprende componente (A) a (B) en una proporción de peso de entre 0,025:1 y 99:1 y tiene un área de superficie de entre aproximadamente 20 y aproximadamente 800 m<sup>2</sup>/g; una densidad en masa de al menos aproximadamente 0,15 g/ml; un diámetro de poro medio de entre 30 y 300 Å; un volumen de poro total de entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 2 cc/g; y un tamaño de partícula medio de entre aproximadamente 4 a aproximadamente 250 micras.

60 18. Proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde el Componente (I); (II) y (III) se contactan sustancialmente de forma simultánea en un medio líquido.

65 19. Proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde los Componentes (II) y (III) se contactan sustancialmente de forma simultánea en un medio líquido seguido por el contacto con el Componente (I).

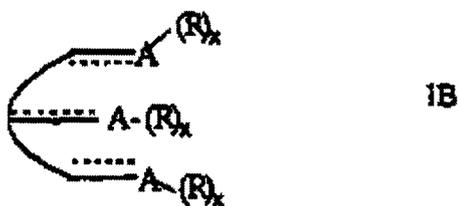
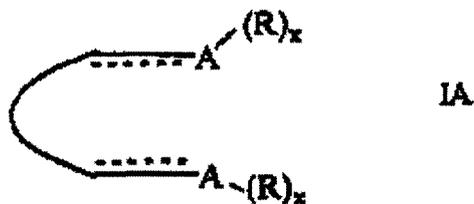
20. Proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde los Componentes (I) y (III) se contactan sustancialmente de forma simultáneamente en un medio líquido seguido del contacto con el Componente (II).

## ES 2 357 737 T3

21. Proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde el Componente (I) comprende reactivos precursores capaces de formar dicho compuesto de ligando bidentado o tridentado.

22. Catalizador útil para la polimerización de olefinas formadas contactando sustancialmente de forma simultánea en un líquido inerte:

Componente (I) seleccionado de al menos un compuesto formador de ligando o compuestos precursores capaces de formar al menos un compuesto formador de ligando, donde dicho al menos un compuesto formador de ligando se representa por la fórmula general:



donde en cada una de las fórmulas IA y IB arriba:

cada A representa independientemente un átomo de oxígeno, azufre, fósforo o nitrógeno;

cada R representa independientemente hidrógeno, un hidrocarbilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> no sustituido o sustituido;

cada x representa independientemente un número entero de 0, 1 ó 2, a condición de que cuando A representa un átomo de nitrógeno o fósforo s es 1 cuando dicho átomo A se enlaza mediante un enlace doble (cuando --- representa un enlace doble) y x es 2 cuando dicho átomo A se conecta mediante un enlace simple (cuando --- representa un enlace simple) y a condición de que cuando A representa un átomo o bien de oxígeno o de azufre x es 0 cuando dicho átomo A se enlaza mediante un enlace doble; y x es 1 cuando dicho átomo A se enlaza mediante un enlace simple; y

las líneas uniendo cada A entre sí A representa un grupo basado en hidrocarburo C<sub>2</sub> a C<sub>90</sub>; con

Componente(II) comprendiendo un compuesto de metal de transición representado por la fórmula:



donde

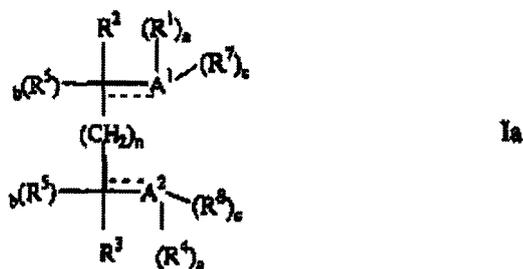
a es un número entero de 0, 1 ó 2 de manera que un mas 2 es igual a x,

M representa al menos uno de los metales de transición de los Grupos 3 a 10 de la Tabla Periódica; y cada L y L', representa independientemente un grupo seleccionado de un grupo basado en hidrógeno, halógeno, e hidrocarburo asociado a través de un enlace covalente a M, o juntos representan un grupo basado en hidrocarburo C<sub>3</sub> a C<sub>24</sub>, asociado a través de un enlace covalente o dativo a M, y el cual, junto con M, constituye una estructura de anillo o de anillo fusionado; y con

(III) un compuesto de aglomerado de soporte comprendiendo aglomerados de al menos dos componentes comprendiendo (A) al menos un componente de óxido inorgánico y (B) al menos un componente estratificado conteniendo iones y dicho aglomerado de soporte teniendo además átomos de cromo inmovilizados al mismo; o componentes precursores para dicho compuesto seleccionados de (A) al menos un óxido inorgánico y (B) al menos un componente estratificado conteniendo iones y (C) un compuesto de cromo soluble en un líquido inerte en una cantidad eficaz para proporcionar de un 0,1 a un 10 por ciento en peso de cromo inmovilizado con respecto al aglomerado de soporte. Dicho contacto llevándose a cabo bajo condiciones suficientes para tener Componente I, II y II forma una composición de catalizador activada.

## ES 2 357 737 T3

23. Catalizador según la reivindicación 22 donde el Componente I es al menos un compuesto representado por la fórmula:



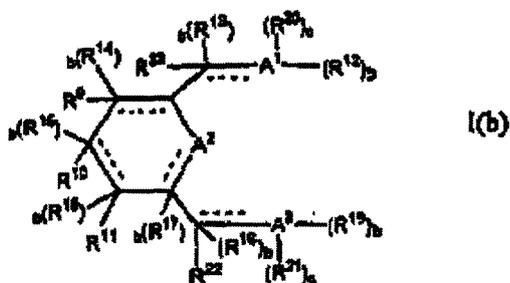
a, b y c representan cada uno independientemente 0 ó 1;

R<sup>1</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan cada uno independientemente de un grupo hidrocarbilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> no sustituido o sustituido, o un grupo hidrocarbilo fluorinado o unido a grupos adyacentes representan un grupo hidrocarbilenos C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>;

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, y R<sup>8</sup> se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> no sustituido o sustituido, o dos grupos de R adyacentes cualquiera juntos representan un grupo hidrocarbilenos C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> no sustituido o sustituido; cada A representa independientemente oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo; y

--- representa un enlace entre un átomo A y un átomo de carbono, donde dicho enlace se selecciona de un enlace único o doble; y a, b y c representan cada uno independientemente 0 ó 1, a condición de que cuando A representa un nitrógeno o fósforo y --- representa un enlace doble entonces a y b son 0 y c es 1 y donde --- representa un enlace simple entonces a, b y c son cada uno 1, y cuando A representa oxígeno o azufre y --- representa un enlace doble, entonces a, b y c son cada uno 0, y cuando --- representa un enlace simple, entonces a y b son cada uno 1 y c es 0.

24. El catalizador según la reivindicación 22 donde el Componente I es al menos un compuesto representado por la fórmula:



donde:

R<sup>20</sup> y R<sup>21</sup> se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno, o un grupo arilo no sustituido o sustituido donde dicha sustitución es un alquilo o un grupo hetero el cual es inerte con respecto a cualquier polimerización contemplada;

R<sup>22</sup> y R<sup>23</sup> se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno, un hidrocarbilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> no sustituido o sustituido;

R<sup>9</sup> a R<sup>19</sup> se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno, un hidrocarbilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> no sustituido o sustituido o un grupo funcional inerte;

cada A representa independientemente oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo;

--- representa un enlace entre átomos donde dicho enlace se selecciona de un enlace único o doble; y

b y c son cada uno independientemente 0 ó 1; a condición de que cuando A es nitrógeno o fósforo y donde --- representa un enlace doble, entonces b es 0 y c es 1 y donde --- representa un enlace simple cada uno de b y c es 1, y cuando A representa oxígeno o azufre y donde --- es un enlace doble entonces b y c son cada uno 0 y donde --- es un enlace simple entonces b es 0 y c es 1.

## ES 2 357 737 T3

25. Catalizador de cualquiera de las reivindicaciones 22 a 24 donde al menos un L del Componente II es un átomo de halógeno seleccionado de entre clorina o bromina.
26. Catalizador de cualquiera de las reivindicaciones 22 a 25 donde L y L' del Componente II son átomos de halógeno seleccionados de entre clorina o bromina.
27. Catalizador de cualquiera de las reivindicaciones 22 a 26 donde M del Componente II es un metal de transición seleccionado de entre Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt en el estado de oxidación +2 o +3 o Ti, V, Cr, Mn, Zr, Hf en el estado de oxidación +2; +3 o +4 y al menos un L se selecciona de entre clorina o bromina.
28. Catalizador según la reivindicación 27 donde M del Componente II es un metal de transición seleccionado de entre Fe, Co, Ni, o Pd, en el estado de oxidación +2 o +3 y al menos un L se selecciona de entre clorina o bromina.
29. Catalizador según la reivindicación 23 ó 24 donde el Componente II es cloruro de hierro.
30. Catalizador de cualquiera de las reivindicaciones 22 a 29 donde el Componente III se deriva del óxido inorgánico (A) seleccionado de entre  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$  y sus mezclas derivadas.
31. Catalizador según la reivindicación 30 donde el componente estratificado conteniendo iones (B) del Componente (III) se deriva de al menos un material estratificado conteniendo iones teniendo interespacios entre los estratos capaz de mostrar acidez Lewis, dicho material estratificado teniendo un componente catiónico y un componente aniónico, donde dicho componente catiónico está presente en el interespaciado del material estratificado y dicho material estratificado se dispersa íntimamente con dicho componente de óxido inorgánico del Componente III.
32. Catalizador de cualquiera de las reivindicaciones 22 a 31 donde al menos aproximadamente un 80 por ciento en peso del componente de óxido inorgánico (A) del activador de soporte está compuesto de gel de sílice.
33. Catalizador según la reivindicación 22 donde en cada una de las fórmula IA y IB:
- cada A en IA y al menos dos de los A en IB representan nitrógeno;
- cada R representa independientemente un grupo hidrocarbilo C3-C20;
- cada x representa independientemente 1 ó 2; y
- las líneas uniendo cada A entre sí A representa un radical de hidrocarbilenos C3-C20.
34. Catalizador según la reivindicación 23 donde:  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^4$  se seleccionan cada uno independientemente de un grupo hidrocarbilo  $\text{C}_3\text{-C}_{20}$  no sustituido o sustituido; y cada A representa independientemente oxígeno o nitrógeno.
35. Catalizador según la reivindicación 24 donde cada A representa oxígeno o nitrógeno;  $\text{R}^{20}$  y  $\text{R}^{21}$  se seleccionan cada uno independientemente de un grupo arilo no sustituido o sustituido;  $\text{R}^{12}$  a  $\text{R}^{19}$  se seleccionan cada uno independientemente de un hidrocarbilo no sustituido o sustituido;  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$  y  $\text{R}^{11}$  son hidrógeno;  $\text{R}^{22}$  y  $\text{R}^{23}$  se seleccionan independientemente de hidrógeno o metilo.
36. Catalizador de cualquiera de las reivindicaciones 22 a 35 donde el Componente III, (B) se deriva de arcilla estratificada y minerales de arcilla teniendo una estructura tridimensional donde enlaces más fuertes están presentes en dos de las tres dimensiones y tienen una carga negativa inferior a 0.
37. Catalizador de cualquiera de las reivindicaciones 22 a 36 donde el Componente III comprende proporción de peso de los componentes (A) a (B) de 0,025:1 a 99:1 y tiene un área de superficie de entre aproximadamente 20 a aproximadamente 800  $\text{m}^2/\text{g}$ ; una densidad en masa de al menos aproximadamente 0,15  $\text{g}/\text{ml}$ ; un diámetro de poro medio de entre 30 y 300 Å; un volumen de poro total de entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 2  $\text{cc}/\text{g}$ ; y un tamaño de partícula medio de entre aproximadamente 4 y aproximadamente 250 micras.
38. Catalizador de cualquiera de las reivindicaciones 22 a 37 donde los Componentes (I), (II) y (III) se contactan sustancialmente de forma simultánea en un medio líquido.
39. Catalizador de cualquiera de las reivindicaciones 22 a 38 donde los Componentes (II) y (III) se contactan sustancialmente de forma simultánea en un medio líquido seguido por el contacto con Componente (I).
40. Catalizador de cualquiera de las reivindicaciones 22 a 39 donde los Componentes (I) y (III) se contactan sustancialmente de forma simultánea en un medio líquido seguido por el contacto con Componente (II).
41. Catalizador de cualquiera de las reivindicaciones 22 a 40 donde el Componente (I) comprende reactivos precursores capaces de formar dicho ligando bidentado o tridentado.

## ES 2 357 737 T3

42. Proceso para la polimerización de las olefinas comprendiendo contactar en una zona de polimerización al menos un compuesto olefínico con la composición de catalizador de cualquiera de las reivindicaciones 22 a 41.

43. Proceso según la reivindicación 42 donde la zona de polimerización contiene además un compuesto representado por la fórmula:



IV

10

donde D representa un elemento del Grupo 1, 2 ó 13 de la Tabla Periódica, o un átomo de estaño o un átomo de zinc; cada  $R^{20}$  representa independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado  $C_1$  a  $C_{24}$ , y s es el número de oxidación de D.

15

44. Proceso según la reivindicación 42 ó 43 donde la zona de polimerización además contiene al menos un catalizador granuloso adicional comprendiendo:

20

i) un componente de precatalizador seleccionado de un complejo de metal de transición bidentado soportado o complejo de metal de transición tridentado, un complejo de metal de transición de metalloceno o complejo de metal de transición de geometría restringida o precursores de dicho complejos, o mezclas derivadas; y

25

ii) un soporte para dicho precatalizador compuesto por un aglomerado activador de soporte comprendiendo (A) al menos un componente de óxido inorgánico seleccionado de entre  $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ ,  $MgO \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3$ ,  $SiO_2 \cdot TiO_2 \cdot Al_2O_3$ ,  $SiO_2 \cdot Cr_2O_3 \cdot Al_2O_3$  o  $SiO_2 \cdot Cr_2O_3 \cdot TiO_2$  y sus mezclas derivadas, y (B) al menos un componente estratificado conteniendo iones teniendo interespacios entre los estratos y capaz de mostrar acidez Lewis, teniendo dicho material estratificado un componente catiónico y un componente aniónico, donde dicho componente catiónico está presente en el interespaciado del material estratificado y dicho material estratificado se dispersa íntimamente con dicho componente de óxido inorgánico del Componente III.

30

35

45. Proceso según la reivindicación 44 donde el aglomerado activador de soporte de dicho al menos un catalizador granuloso adicional tiene átomos de cromo inmovilizados al aglomerado activador de soporte.

40

45

50

55

60

65