

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 407 121**

51 Int. Cl.:

**C08F 4/659** (2006.01)

**C08F 10/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2008 E 08864840 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2013 EP 2222723**

54 Título: **Método para controlar la actividad de un catalizador bimodal durante una polimerización**

30 Prioridad:

**18.12.2007 US 8009**

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

**11.06.2013**

73 Titular/es:

**UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)  
5555 SAN FELIPE SUITE 1950  
HOUSTON, TX 77056, US**

72 Inventor/es:

**BLOOD, MARK, W.;  
SAVATSKY, BRUCE, J.;  
OSKAM, JOHN, H.;  
DAVIS, MARK, B.;  
JACKSON, DOUGLAS, H.;  
LYNN, TIMOTHY, R. y  
ZILKER, DANIEL, P.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 407 121 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

Método para controlar la actividad de un catalizador bimodal durante una polimerización

## 5 CAMPO DE LA INVENCION

La invención se refiere en general al control de las reacciones de polimerización en fase gaseosa. Algunas realizaciones de la invención son métodos para controlar la actividad de composiciones de catalizador para catalizar reacciones de polimerización que conducen a productos polímeros bimodales (v.g., polietileno u otros productos poliolefinicos bimodales) por control de la concentración de isopentano o al menos otro agente de condensación inducida ("ICA") en el reactor de polimerización.

## ANTECEDENTES

15 En esta memoria, la expresión "composición de catalizador" denota un catalizador, o más de un catalizador, o un sistema catalítico útil para catalizar una reacción de polimerización.

Los avances en polimerización y catálisis han dado como resultado la capacidad de producir muchos nuevos polímeros que tienen propiedades físicas y químicas mejoradas útiles en una gran diversidad de productos excelentes y aplicaciones. Con el desarrollo de nuevos catalizadores, la elección de proceso de polimerización para producir un polímero particular se ha ampliado notablemente. Asimismo, los avances en la tecnología de la polimerización han proporcionado procesos más eficientes, altamente productivos, y económicamente mejorados. Como ejemplo ilustrativo de estos avances se puede citar el desarrollo de tecnología que utiliza sistemas catalíticos de metaloceno y otros sistemas catalíticos avanzados de tipo metaloceno.

25 Es comercialmente importante producir polímeros "bimodales". Un polímero bimodal tiene al menos una fracción de peso molecular bajo y al menos una fracción de peso molecular alto, y una distribución de pesos moleculares que determina un peso molecular identificable (relativamente alto) para la fracción de peso molecular alto y otro peso molecular identificable (relativamente bajo) para la fracción de peso molecular bajo. Un polímero multimodal tiene al menos dos (v.g., dos, tres o más) fracciones de peso molecular, y una distribución de pesos moleculares que determina un peso molecular identificable diferente de cada fracción de peso molecular. En la presente exposición, la expresión "polímero bimodal" denota cualquier polímero de la clase general de los polímeros multimodales, con indiferencia de si el polímero tiene sólo dos o más de dos fracciones de peso molecular.

35 La distribución de pesos moleculares de un polímero bimodal se describe a veces por la ratio de peso molecular medio ponderal de una fracción de peso molecular alto del mismo al peso molecular medio ponderal de una fracción de peso molecular bajo del mismo. Otro parámetro utilizado a veces para describir la distribución de pesos moleculares de un polímero bimodal (o de cada fracción de peso molecular de un polímero de este tipo) es el índice de polidispersidad  $M_w/M_n$ , donde  $M_w$  denota el peso molecular medio ponderal y  $M_n$  denota el peso molecular medio numérico. Cada fracción de peso molecular de un polímero bimodal tiene típicamente una densidad diferente.

45 Sería deseable controlar la activación de al menos uno de los componentes del catalizador (es decir, un número, M, de los componentes del catalizador, donde M es no menor que uno) de una composición de catalizador de polimerización (v.g., un sistema catalítico de polimerización) que incluya N componentes del catalizador (donde N es un número no menor que dos, y  $N > M$ ), durante una reacción de polimerización (catalizada por el catalizador o sistema catalítico) para producir un polímero bimodal, a fin de controlar la distribución de pesos moleculares del polímero.

50 En esta memoria, la expresión "composición de catalizador bimodal" (o "sistema catalítico bimodal") denota una composición de catalizador (o sistema catalítico) útil para catalizar una reacción de polimerización a fin de producir un polímero bimodal. Una composición de catalizador bimodal incluye al menos dos compuestos catalíticos: al menos uno (al que se hace referencia a veces en esta memoria como un "catalizador HMW") para catalizar la polimerización de una fracción de peso molecular alto del producto, y al menos uno (al que se hace referencia a veces en esta memoria como "catalizador LMW") para catalizar la polimerización de una fracción de peso molecular bajo del producto.

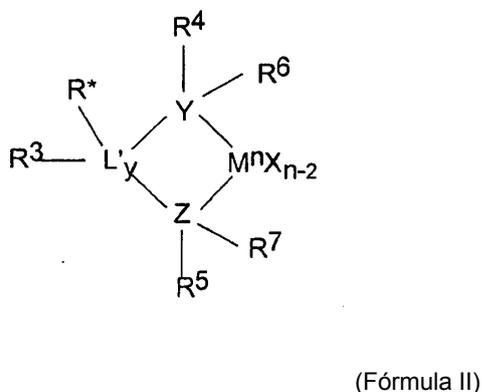
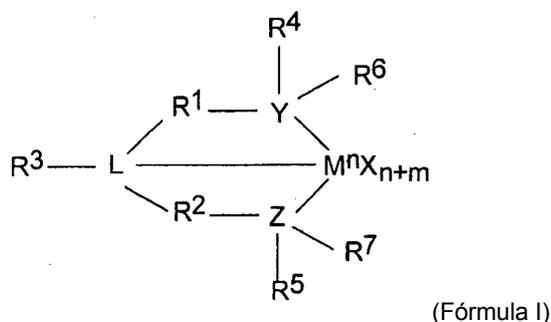
60 Las reacciones de polimerización típicas en un reactor de fase gaseosa en lecho fluidizado emplean un ciclo continuo. En una parte del ciclo, una corriente de gas de ciclo (al que se hace referencia a veces como una corriente de reciclaje o medio de fluidización) es calentada en el reactor por el calor de polimerización. Este calor es retirado de la corriente de reciclaje en otra parte del ciclo por un sistema de refrigeración externo al reactor. Generalmente, en un proceso de lecho fluidizado gaseoso para obtener un producto polímero, la corriente de reciclaje es una corriente fundamentalmente gaseosa que contiene uno o más monómeros que se cicla(n) continuamente a través del lecho fluidizado en presencia de un catalizador en condiciones de reacción. La corriente de reciclaje se separa del lecho fluidizado y (después de enfriamiento) se recicla de nuevo al reactor. Simultáneamente, se retira producto polímero del reactor y se añade monómero nuevo para reemplazar el monómero polimerizado.

En algunas reacciones de polimerización convencionales, un sistema de reactor en fase gaseosa de lecho fluidizado opera en un "modo condensado" (véase, v.g., WO 2007/030915) en el cual la corriente de reciclo se enfría a una temperatura inferior al punto de rocío en el reactor. Típicamente, esto se realiza haciendo que al menos un agente de condensación inducida ("ICA"), en una concentración o concentraciones apropiadas, se incluya en la corriente de reciclo (y controlando la temperatura de la corriente de reciclo) de tal manera que una porción de la corriente de gas de reciclo se condensa. La corriente de reciclo resultante contiene líquido arrastrado.

SUMARIO

La invención proporciona un método de polimerización, que incluye los pasos de:

(a) hacer funcionar un reactor de polimerización en fase gaseosa para realizar una reacción de polimerización que produce un polímero bimodal, en donde la reacción es catalizada por una composición de catalizador de polimerización bimodal, en donde la composición de catalizador de polimerización bimodal comprende al menos un catalizador HMW para catalizar la polimerización de una fracción de peso molecular alto del polímero y al menos un catalizador LMW que es un compuesto catalítico de metaloceno para catalizar la polimerización de una fracción de peso molecular bajo del polímero, y en donde el catalizador HMW comprende un compuesto que contiene Grupo 15 y metal representado por las fórmulas:



en donde

M es un metal de transición de los Grupos 3 a 12 o un metal de los Grupos principales 13 ó 14, cada X es independientemente hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, un heteroátomo o un halógeno, y es 0 ó 1, n es el estado de oxidación de M, con preferencia +3, +4, o +5, m es la carga formal del ligando YZL' o el ligando YZL, con preferencia 0, -1, -2 ó -3, L es un elemento de los Grupos 15 ó 16, L' es un elemento de los Grupos 15 ó 16 o grupo que contiene Grupo 14, Y es un elemento del Grupo 15, Z es un elemento del Grupo 15,

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son independientemente un grupo hidrocarbonado C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo que contiene heteroátomo(s) que tiene hasta 20 átomos de carbono, silicio, germanio, estaño, plomo, halógeno o fósforo, R<sup>3</sup> está ausente o es un grupo hidrocarbonado, hidrógeno, un halógeno, un grupo que contiene heteroátomo(s), con preferencia un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado que tiene 1 a 20 átomos de carbono,

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, un grupo alquilo cíclico, un grupo alquilo cíclico sustituido, un grupo aralquilo cíclico, un grupo aralquilo cíclico sustituido o sistema de anillos múltiples,

R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> están independientemente ausentes, o son hidrógeno, un grupo alquilo, halógeno, heteroátomo o un grupo hidrocarbilo,

R\* está ausente, o es hidrógeno, un grupo que contiene átomo(s) del Grupo 14, un halógeno, o un grupo que contiene heteroátomo(s); y

- 5 (b) controlar la actividad de la composición de catalizador de polimerización bimodal mientras se realiza la reacción por control de la concentración de al menos un agente de condensación inducida en el reactor, en donde el al menos un agente de condensación inducida comprende hexano, isohexano, pentano, isopentano, butano, o isobutano.

10 La concentración de cada ICA puede controlarse variando la concentración de ICA o manteniendo la concentración al menos sustancialmente constante. La concentración de cada ICA en un conjunto de al menos dos ICAs en un reactor de polimerización en fase gaseosa se controla en algunas realizaciones para controlar la actividad de una composición de catalizador de polimerización bimodal en el reactor. En una clase de realizaciones, al menos un ICA cuya concentración se controla es o incluye isopentano.

15 En algunas realizaciones, la composición de catalizador bimodal cuya actividad de controla de acuerdo la invención incluye el compuesto catalítico que contiene Grupo 15 y metal y el compuesto catalítico de metaloceno (combinado preferiblemente con alumoxano soportado en un lodo), y una solución de ajuste de uno u otro de estos dos compuestos catalíticos.

20 La concentración de ICA (v.g., isopentano) de acuerdo con la invención controla preferiblemente la actividad relativa del catalizador HMW de la composición de catalizador bimodal que se utiliza y el catalizador LMW de la composición de catalizador bimodal, controlando con ello las cantidades relativas de las fracciones de peso molecular alto y bajo del producto bimodal producido.

25 El aumento de la concentración de ICA (v.g., isopentano) en un reactor de fase gaseosa durante la polimerización puede aumentar la actividad de un componente de una composición de catalizador bimodal que cataliza la polimerización de una fracción HMW de un producto polímero bimodal con relación a la de otro componente de la composición de catalizador bimodal que cataliza la polimerización de una fracción LMW del producto, aumentando con ello la cantidad de la fracción de HMW producida con relación a la cantidad de la fracción de LMW producida.

30 En algunas realizaciones en las que el método de inventiva incluye el paso de controlar la actividad de un sistema de catalizador bimodal en un reactor de polimerización por control (v.g., variación o mantenimiento al menos sustancialmente constante) de la concentración de isopentano (o al menos otro ICA) en el reactor durante una reacción de polimerización para producir un producto de polietileno bimodal (controlando con ello las propiedades del producto), el sistema catalítico comprende preferiblemente el compuesto identificado más adelante como "Compuesto 1" (al que se hace referencia también como "bis(arilamido)Zr-dibencilo", donde-Zr-denota circonio) para catalizar la polimerización de una fracción de peso molecular alto ("HMW") del producto, y un componente catalítico de metaloceno (que incluye preferiblemente ligandos unidos a dicloruro de circonio o dimetil-circonio) para catalizar la polimerización de una fracción de peso molecular bajo ("LMW") del producto. En esta memoria, la expresión "ligando" puede hacer referencia a anillos de ciclopentadienilo sustituidos en el circonio. En realizaciones preferidas, se utiliza (tetrametilciclopentadienil) (n-propilciclopentadienil)Zr-dicloruro o dimetilo, o (pentametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)Zr-dicloruro o -dimetilo, o bis(n-butilciclopentadienil)Zr-dicloruro como la porción de metaloceno del sistema de catalizador bimodal.

45 El sistema de catalizador bimodal incluye típicamente una solución de ajuste en la cual algo del componente catalítico de metaloceno está disuelto (alternativamente, algo del compuesto catalítico que contiene Grupo 15 y metal está disuelto en la solución de ajuste).

50 En una clase de realizaciones, la concentración de isopentano o al menos otro ICA (v.g., concentración de cada ICA en un conjunto de ICAs) en un reactor de polimerización en fase gaseosa se mantiene durante una reacción de polimerización en un valor al menos sustancialmente constante (v.g., un valor constante) para mantener un producto polímero bimodal en conformidad con un conjunto de especificaciones predeterminadas del producto. En realizaciones típicas de esta clase, la concentración de ICA se mantiene al menos sustancialmente constante en el valor más alto posible dadas otras limitaciones de la reacción. Ejemplos de dichas otras limitaciones son la necesidad de mantener el punto de rocío dentro del reactor por debajo de una temperatura permisible máxima y/o evitar una reducción inaceptable en la eficiencia de la reacción (v.g., la eficiencia de la reacción se mantiene al menos a un nivel predeterminado, y se evita que descienda por debajo de este nivel debido a efectos tales como la combustión del ICA y/o disolución del ICA en el producto polímero).

60 En una clase de realizaciones, la concentración de isopentano o al menos otro ICA (v.g., la concentración de cada ICA en un conjunto de ICAs) en un reactor de polimerización en fase gaseosa se modifica durante una reacción de polimerización para implementar un cambio predeterminado en al menos uno de la actividad de una composición de catalizador bimodal y al menos una propiedad de un producto polímero bimodal que se está produciendo (v.g., para llevar el producto polímero bimodal en conformidad con un conjunto de especificaciones predeterminadas).

En otra clase de realizaciones, el reactor de polimerización no se hace funcionar en un modo condensado (es decir, el mismo opera en un "modo no condensado") durante la realización del método de inventiva. En estas realizaciones preferidas, la concentración de ICA se controla de acuerdo con la invención para controlar la actividad de una composición de catalizador de polimerización bimodal en el reactor.

## 5 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es un diagrama esquemático de un sistema de reactor de polimerización que puede hacerse funcionar de acuerdo con una realización de la invención.

10 La Figura 2 es una curva de distribución de pesos moleculares para un polímero bimodal, y dos curvas de distribución de pesos moleculares individuales (generadas por simplificación) para componentes del mismo.

15 La Figura 3 es un conjunto de gráficos de datos medidos durante una reacción de polimerización (en la que se produce polietileno bimodal) en un reactor de lecho fluidizado, que muestran la concentración de isopentano en el reactor (curva "A"), la ratio tasa de alimentación de hidrógeno-tasa de alimentación de etileno (curva "C"), y el porcentaje en peso de líquido condensado en el gas de ciclo en la entrada del fondo del reactor (curva "B").

20 Las Figuras 4 y 5 son gráficos que muestran la respuesta del índice de fluidez a diversos niveles de ICA, v.g., isopentano, en algunas realizaciones ilustrativas.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA

25 Antes de dar a conocer y describir los presentes compuestos, componentes, composiciones y/o métodos, debe entenderse que, a no ser que se indique otra cosa, esta invención no está limitada a compuestos, componentes, composiciones, sustancias reaccionantes, condiciones de reacción, ligandos, estructuras de metaloceno, o análogos, dado que los mismos pueden variar, a no ser que se especifique otra cosa. Debe entenderse también que la terminología utilizada en esta memoria tiene por objeto describir realizaciones particulares únicamente y no debe interpretarse como limitante.

30 Debe indicarse también que, como se utiliza en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "uno/una" y "el/la" incluyen sus correlativos plurales a no ser que se especifique otra cosa. Así, por ejemplo, la referencia a "un grupo lábil" como en un resto "sustituido con un grupo lábil" incluye más de un grupo lábil, de tal modo que el resto puede estar sustituido con dos o más de tales grupos. Análogamente, la referencia a "un átomo de halógeno" como en un resto "sustituido con un átomo de halógeno" incluye más de un átomo de halógeno, de tal modo que el resto puede estar sustituido con dos o más átomos de halógeno, la referencia a "un sustituyente" incluye uno o más sustituyentes, la referencia a "un ligando" incluye uno o más ligandos, etcétera.

40 Por razones de brevedad, la terminología definida en los ANTECEDENTES no se repetirá aquí, pero se incorpora por referencia en los casos aplicables.

45 Como se utiliza en esta memoria, todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos y Grupos de los mismos se refieren a la NUEVA NOTACIÓN publicada en el DICCIONARIO QUÍMICO CONDENSADO HAWLEY's, edición 13ª, John Wiley & Sons, Inc., (1997) (reproducido en dicho lugar con permiso de la IUPAC), a no ser que se haga referencia a la forma Previa de la IUPAC designada con números romanos (que aparecen también en la misma), o a no ser que se indique otra cosa.

50 Los componentes de las composiciones de catalizador cuya actividad puede controlarse de acuerdo con realizaciones de la invención incluyen compuestos catalíticos, compuestos activadores y materiales soporte. En realizaciones típicas, la composición de catalizador incluye componentes de catalizador en una combinación de un lodo de catalizador y una solución de catalizador (v.g., una solución de ajuste). Las Patentes U.S. Nos. 6.608.149 y 6.956.094 describen muchas composiciones de catalizador cuya actividad puede controlarse de acuerdo con realizaciones de la invención, y realizaciones de polimerización en las cuales pueden utilizarse las mismas.

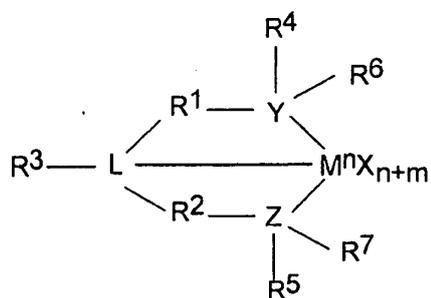
## 55 Compuestos Catalíticos

60 Ejemplos de compuestos catalíticos útiles en las composiciones de catalizador cuya actividad puede controlarse de acuerdo con algunas realizaciones de la invención son: compuestos que contienen elemento(s) del Grupo 15 y metal; compuestos metaloceno; compuestos catalíticos de fenóxidos; catalizadores de metal de transición de tipo convencional; y otros compuestos catalíticos.

### Compuestos Catalizadores que Contienen Grupo 15 y Metal

65 Composiciones de catalizador cuya actividad puede controlarse de acuerdo con algunas realizaciones de la invención son composiciones que incluyen uno o más compuestos catalíticos que contienen Grupo 15 y metal.

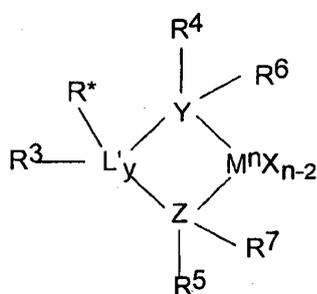
El compuesto que contiene Grupo 15 y metal se representa por las fórmulas:



(Fórmula I)

5

o



(Fórmula II)

10

en donde

M es un metal de transición de los Grupos 3 a 12 o un metal de los Grupos principales 13 ó 14, con preferencia un metal de los Grupos 4, 5, ó 6, y más preferiblemente un metal del Grupo 4, y muy preferiblemente circonio, titanio o hafnio;

15

cada X es independientemente un grupo lábil, con preferencia, un grupo lábil aniónico, y más preferiblemente hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, un heteroátomo o un halógeno, y muy preferiblemente un alquilo; y es 0 ó 1 (cuando y es 0 el grupo L' está ausente);

n es el estado de oxidación de M, con preferencia +3, +4, o +5 y más preferiblemente +4;

20

m es la carga formal del ligando YZL o el ligando YZL', con preferencia 0, -1, -2, 0 -3, y más preferiblemente -2;

L es un elemento de los Grupos 15 ó 16, con preferencia nitrógeno;

L' es un elemento de los Grupos 15 ó 16 o grupo que contiene Grupo 14, con preferencia carbono, silicio o germanio;

25

Y es un elemento del Grupo 15 preferiblemente nitrógeno o fósforo, y más preferiblemente nitrógeno;

Z es un elemento del Grupo 15, con preferencia nitrógeno o fósforo, y más preferiblemente nitrógeno;

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son independientemente un grupo hidrocarbonado C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo que contiene heteroátomo(s) que tiene hasta 20 átomos de carbono, silicio, germanio, estaño, plomo, halógeno o fósforo, con preferencia un grupo alquilo, arilo o aralquilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, con más preferencia un grupo alquilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub> lineal, ramificado o cíclico, muy preferiblemente un grupo hidrocarbonado C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>. R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden estar también interconectados uno a otro;

30

R<sup>3</sup> está ausente o es un grupo hidrocarbonado, hidrógeno, un halógeno, un grupo que contiene heteroátomo(s), con preferencia un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado que tiene 1 a 20 átomos de carbono; más preferiblemente R<sup>3</sup> está ausente, es hidrógeno o un grupo alquilo, y muy preferiblemente hidrógeno;

35

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, un grupo alquilo cíclico, un grupo alquilo cíclico sustituido, un grupo aralquilo cíclico, un grupo aralquilo cíclico sustituido o un sistema de anillos múltiples, teniendo preferiblemente hasta 20 átomos de carbono, con más preferencia entre 3 y 10 átomos de carbono, y aún más preferiblemente un grupo hidrocarbonado C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo arilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> o un grupo aralquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, o un grupo que contiene heteroátomo(s), por ejemplo PR<sub>3</sub>, donde R es un grupo alquilo;

40

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden estar interconectados uno a otro, y/o R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> pueden estar interconectados uno a otro;

$R^6$  y  $R^7$  están independientemente ausentes, o son hidrógeno, un grupo alquilo, halógeno, heteroátomo o un grupo hidrocarbilo, con preferencia un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado que tiene 1 a 20 átomos de carbono, estando más preferiblemente ausentes, y

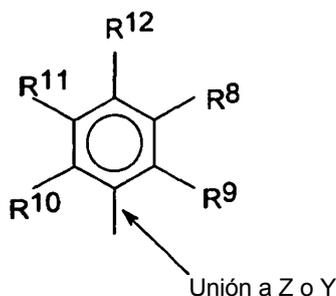
5  $R^*$  está ausente, o es hidrógeno, un grupo que contiene átomos del Grupo 14, un halógeno, o un grupo que contiene heteroátomo(s).

Por "carga formal del ligando YZL o YZL", se entiende la carga del ligando entero en ausencia del metal y los grupos lábiles X.

10 Por " $R^1$  y  $R^2$  pueden estar también interconectados" se entiende que  $R^1$  y  $R^2$  pueden estar unidos directamente uno a otro o pueden estar unidos uno a otro a través de otros grupos. Por " $R^4$  y  $R^5$  pueden estar también interconectados" se entiende que  $R^4$  y  $R^5$  pueden estar unidos directamente uno a otro o pueden estar unidos uno a otro a través de otros grupos.

15 Un grupo alquilo puede ser un radical alquilo lineal o ramificado, o radicales alqueno, radicales alquino, radicales cicloalquilo o radicales arilo, radicales acilo, radicales aroilo, radicales alcoxi, radicales ariloxi, radicales alquiltio, radicales dialquilamino, radicales alcoxycarbonilo, radicales ariloxycarbonilo, radicales carbamoilo, radicales alquil- o dialquil-carbamoilo, radicales aciloxi, radicales acilamino, radicales aroilamino, radicales alquilenos lineales, ramificados o cíclicos, o combinaciones de los mismos. Un grupo aralquilo se define como un grupo arilo sustituido.

20 En una realización preferida,  $R^4$  y  $R^5$  son independientemente un grupo representado por la fórmula siguiente:

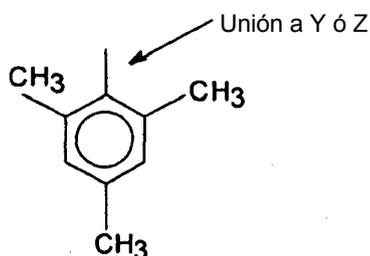


25 **Fórmula 1**

en donde

30  $R^8$  a  $R^{12}$  son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_{40}$ , un haluro, un heteroátomo, un grupo que contiene heteroátomo(s) que contiene hasta 40 átomos de carbono, con preferencia un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_{20}$  lineal o ramificado, con preferencia un grupo metilo, etilo, propilo o butilo, y dos grupos R cualesquiera pueden formar un grupo cíclico y/o un grupo heterocíclico. Los grupos cíclicos pueden ser aromáticos. En una realización preferida,  $R^9$ ,  $R^{10}$  y  $R^{12}$  son independientemente un grupo metilo, etilo, propilo o butilo (con inclusión de todos los isómeros); en una realización preferida  $R^9$ ,  $R^{10}$  y  $R^{11}$  son grupos metilo, y  $R^8$  y  $R^{11}$  son hidrógeno.

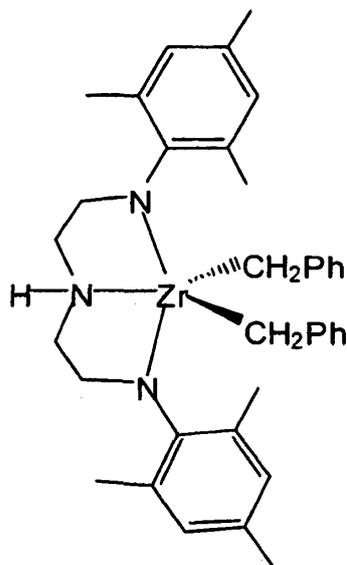
35 En una realización,  $R^4$  y  $R^5$  son ambos un grupo representado por la fórmula siguiente:



40 **Fórmula 2**

45 En esta realización, M es un metal del Grupo 4, con preferencia circonio, titanio o hafnio, y aún más preferiblemente circonio; cada uno de L, Y, y Z es nitrógeno; cada uno de  $R^1$  y  $R^2$  es  $-CH_2-CH_2-$ ;  $R^3$  es hidrógeno; y  $R^6$  y  $R^7$  están ausentes.

55 En una realización particularmente preferida, el compuesto que contiene Grupo 15 y metal es el Compuesto 1 (al que se hace referencia también como "bis(arilamido)Zr-dibencilo") representado a continuación:



5 En la representación del Compuesto 1, "Ph" denota fenilo. La expresión "bencilo" (o "bz") se utiliza a veces para designar la sustancia CH<sub>2</sub>Ph, que se muestra en la representación del Compuesto 1.

Los compuestos catalíticos que contienen Grupo 15 y metal utilizados en algunas realizaciones se pueden preparar por métodos conocidos en la técnica. En algunos casos, son adecuados los métodos descritos en EP 0893454 A1,

10 Patente U.S. No. 5.889.128 y las referencias citadas en la Patente U.S. No. 5.882.128.

Una síntesis directa preferida de estos compuestos comprende hacer reaccionar el ligando neutro, (véase por ejemplo YZL o YZL' de la Fórmula I o II) con M<sup>n</sup>X<sub>n</sub> (M es un metal de los Grupos 3 a 14, n es el estado de oxidación de M, cada X es un grupo aniónico, tal como haluro, en un disolvente no coordinante o débilmente coordinante, tal como éter, tolueno, xileno, benceno, cloruro de metileno, y/o hexano u otro disolvente que tenga un punto de ebullición superior a 60°C, a aproximadamente 20 a aproximadamente 150°C (con preferencia 20 a 100°C), con preferencia durante 24 horas o más, y tratando luego la mezcla con un exceso (tal como 4 o más equivalentes) de un agente alquilante, tal como bromuro de metil-magnesio en éter. Las sales de magnesio se separan por filtración, y el complejo metálico se aísla por técnicas estándar.

20 En una realización, el compuesto que contiene Grupo 15 y metal se prepara por un método que comprende hacer reaccionar un ligando neutro, (véase por ejemplo YZL o YZL' de la Fórmula I o II) con un compuesto representado por la fórmula M<sup>n</sup>X<sub>n</sub> (donde M es un metal de los Grupos 3 a 14, n es el estado de oxidación de M, y cada X es un grupo lábil aniónico) en un disolvente no coordinante o débilmente coordinante, a aproximadamente 20°C o temperatura superior, con preferencia a aproximadamente 20 hasta aproximadamente 100°C, y tratando luego la mezcla con un exceso de un agente alquilante, después de lo cual se recupera el complejo metálico. En una realización preferida, el disolvente tiene un punto de ebullición superior a 60°C, tal como tolueno, xileno, benceno, y/o hexano. En otra realización, el disolvente comprende éter y/o cloruro de etileno, siendo preferible éter.

30 En algunas realizaciones, el compuesto que contiene Grupo 15 y metal se deja envejecer antes de su utilización en polimerización. Se ha observado que en al menos una ocasión que un compuesto catalítico de este tipo (envejecido al menos 48 horas) se comportaba mejor que un compuesto catalítico recién preparado.

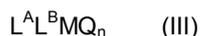
#### 35 Compuestos Metaloceno

La composición de catalizador controlada de acuerdo con la invención puede incluir uno o más compuestos metaloceno (a los que se hace referencia también en esta memoria como metalocenos).

40 Generalmente, los compuestos metaloceno incluyen compuestos semi-sándwich y totalmente sándwich que tienen uno o más ligandos unidos a al menos un átomo metálico. Los compuestos metaloceno típicos se describen generalmente como aquéllos que contienen uno o más ligandos y uno o más grupos lábiles unidos a al menos un átomo metálico.

45 Los ligandos se representan generalmente por uno o más anillos o sistemas de anillos abiertos, acíclicos, o condensados, o una combinación de los mismos. Estos ligandos, con preferencia los anillos o sistemas de anillos se componen típicamente de átomos seleccionados de los Grupos 13 a 16 de la Tabla Periódica de los Elementos,

- seleccionándose preferiblemente los átomos del grupo constituido por carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, fósforo, germanio, boro y aluminio o una combinación de los mismos. Muy preferiblemente, el o los anillos o sistemas de anillos están compuestos de átomos de carbono tales como, pero sin carácter limitante, aquellos ligandos de ciclopentadienilo o estructuras de ligandos de tipo ciclopentadienilo u otra estructura de ligandos con funcionalidad análoga, tal como un ligando pentadieno, un ligando ciclooctatetraenodifilo o un ligando imida. El átomo metálico se selecciona preferiblemente de los Grupos 3 a 15 y las series de los lantánidos o actínidos de la Tabla Periódica de los Elementos. Preferiblemente, el metal es un metal de transición de los Grupos 4 a 12, con más preferencia los Grupos 4, 5 y 6, y muy preferiblemente el metal de transición es del Grupo 4.
- 10 En una realización, la composición de catalizador incluye uno o más compuestos metaloceno catalíticos representados por la fórmula:



- 15 donde M es un átomo metálico de la Tabla Periódica de los Elementos y puede ser un metal de los Grupos 3 a 12 o de las series de los lantánidos o actínidos de la Tabla Periódica de los Elementos; preferiblemente, M es un metal de transición de los Grupos 4, 5 ó 6; más preferiblemente M es un metal de transición del Grupo 4, y aún más preferiblemente M es circonio, hafnio o titanio. Los ligandos,  $L^A$  y  $L^B$ , son uno o más anillos o sistema(s) de anillos abiertos, acíclicos o condensados, y son cualquier sistema ligando auxiliar, con inclusión de ligandos ciclopentadienilo insustituídos o sustituidos o ligandos de tipo ciclopentadienilo sustituidos con heteroátomos y/o que contienen heteroátomos. Ejemplos no limitantes de ligandos incluyen ligandos ciclopentadienilo, ligandos ciclopentafenantrenilo, ligandos indenilo, ligandos benzindenilo, ligandos fluorenilo, ligandos octahidrofluorenilo, ligandos ciclooctatetraenodifilo, ligandos ciclopentaciclododeceno, ligandos azenilo, ligandos azuleno, ligandos pentaleno, ligandos fosfoilo, fosfinimina (WO 99/40125), ligandos pirrolilo, ligandos pirazolilo, ligandos carbazolilo, ligandos borabenceno y análogos, con inclusión de versiones hidrogenadas de los mismos, por ejemplo ligandos tetrahidroindenilo. En una realización,  $L^A$  y  $L^B$  pueden tener cualquier otra estructura de ligando capaz de unirse a M por enlaces  $\pi$ . En otra realización adicional, el peso molecular (MW) atómico de  $L^A$  y  $L^B$  excede de 60 u.m.a., con preferencia mayor que 65 u.m.a. En otra realización,  $L^A$  y  $L^B$  pueden comprender uno o más heteroátomos, por ejemplo, nitrógeno, silicio, boro, germanio, azufre y fósforo, en combinación con átomos de carbono para formar un sistema abierto, acíclico, o preferiblemente un anillo condensado o sistema de anillos condensados, por ejemplo, un ligando auxiliar hetero-ciclopentadienilo. Otros ligandos  $L^A$  y  $L^B$  incluyen, pero sin carácter limitante, amidas, fosfuros, alcóxidos, arilóxidos, imidas, carbolidas, borolidas, porfirinas, ftalocianinas, corrinas y otros poliazomacrociclos. Independientemente, cada  $L^A$  y  $L^B$  puede ser un ligando igual o de tipo diferente, que está unido a M. En una realización de la Fórmula III, únicamente está presente uno de  $L^A$  y  $L^B$ .

- Independientemente, cada  $L^A$  y  $L^B$  puede estar insustituído o sustituido con una combinación de grupos sustituyentes R. Ejemplos no limitantes de grupos subsiguientes R incluyen uno o más del grupo seleccionado de hidrógeno, o radicales alquilo lineales, ramificados, o radicales alqueno, radicales alquino, radicales cicloalquilo o radicales arilo, radicales acilo, radicales aroilo, radicales alcoxi, radicales ariloxi, radicales alquiltio, radicales dialquilamino, radicales alcoxycarbonilo, radicales ariloxycarbonilo, radicales carbamoilo, radicales alquil- o dialquil-carbamoilo, radicales aciloxi, radicales acilamino, radicales aroilamino, radicales alquileo lineales, ramificados o cíclicos, o combinaciones de los mismos. En una realización preferida, los grupos sustituyentes R tienen hasta 50 átomos distintos de hidrógeno, con preferencia de 1 a 30 carbonos, que pueden estar sustituidos también con halógenos o heteroátomos o análogos. Ejemplos no limitantes de sustituyentes alquilo R incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo o fenilo y grupos análogos, con inclusión de todos sus isómeros, por ejemplo butilo terciario, isopropilo, y análogos. Otros radicales hidrocarbilo incluyen fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, yodopropilo, bromohexilo, clorobencilo y radicales organometaloideos sustituidos con hidrocarbilo que incluyen trimetilsililo, trimetilgermilo, metildietilsililo y análogos; y radicales organometaloideos sustituidos con halocarbilo que incluyen tris(trifluorometil)-sililo, metil-bis(difluorometil)sililo, bromometildimetilgermilo y análogos; y radicales boro disustituidos que incluyen dimetilboro por ejemplo; y radicales pnictógeno disustituidos que incluyen dimetilamina, dimetilfosfina, difenilamina, metilfenilfosfina, radicales calcógenos que incluyen metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, metilsulfuro y etilsulfuro. Sustituyentes R distintos de hidrógeno incluyen los átomos carbono, silicio, boro, aluminio, nitrógeno, fósforo, oxígeno, estaño, azufre, germanio y análogos, con inclusión de olefinas tales como, pero sin carácter limitante, sustituyentes olefinicamente insaturados que incluyen ligandos terminados en vinilo, por ejemplo but-3-enilo, prop-2-enilo, hex-5-enilo y análogos. Asimismo, al menos dos grupos R, con preferencia dos grupos R adyacentes, están unidos para formar una estructura de anillo que tiene de 3 a 30 átomos seleccionados de carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo, silicio, germanio, aluminio, boro o una combinación de los mismos. Asimismo, un grupo R del grupo sustituyente tal como 1-butanilo puede formar un enlace de carbono sigma con el metal M.

- Otros ligandos pueden estar unidos al metal M, tales como al menos un grupo lábil Q. En una realización, Q es un ligando lábil monoaniónico que tiene un enlace sigma con M. Dependiendo del estado de oxidación del metal, el valor para n es 0, 1 ó 2 de tal modo que la Fórmula III anterior represente un compuesto de metaloceno catalítico neutro.

65

Ejemplos no limitantes de ligandos Q incluyen bases débiles tales como aminas, fosfinas, éteres, carboxilatos, dienos, radicales hidrocarbilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, hidruros o halógenos y análogos o una combinación de los mismos. En otra realización, dos o más Q's forman parte de un anillo o sistema de anillos condensados. Otros ejemplos de ligandos Q incluyen aquellos sustituyentes para R que se han descrito  
5 anteriormente y que incluyen ciclobutilo, ciclohexilo, heptilo, toliilo, trifluorometilo, tetrametileno, pentametileno, metilideno, metioxi, etioxi, propoxi, fenoxi, bis(N-metilnilida), dimetilamida, radicales dimetilfosfuro y análogos.

En otra realización, la composición de catalizador incluye uno o más compuestos catalíticos de metaloceno donde L<sup>A</sup>  
10 y L<sup>B</sup> de Fórmula III están puenteados uno a otro por al menos un grupo formador de puente, A, como se representa por la fórmula IV:



Los compuestos de Fórmula IV se conocen como compuestos catalíticos de metaloceno puenteados. L<sup>A</sup>, L<sup>B</sup>, M, Q y  
15 n son como se define anteriormente. Ejemplos no limitantes del grupo formador de puente A incluyen grupos formadores de puente que contienen al menos un átomo de los Grupos 13 a 16, a los que se hace referencia a menudo como un resto divalente tal como, pero sin carácter limitante, al menos uno de un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, aluminio, boro, germanio y estaño o una combinación de los mismos. Preferiblemente, el grupo formador de puente A contiene un átomo de carbono, silicio o germanio; muy preferiblemente, A contiene al  
20 menos un átomo de silicio y al menos un átomo de carbono. El grupo formador de puente A puede contener también grupos sustituyentes R como se han definido anteriormente que incluyen halógenos y hierro. Ejemplos no limitantes del grupo formador de puente A pueden representarse por R'<sub>2</sub>C, R'<sub>2</sub>Si, R'<sub>2</sub>Si-R'<sub>2</sub>Si, R'<sub>2</sub>Ge, R'<sup>n</sup>P, donde R' es independientemente un grupo radical que es hidruro, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, organometaloide sustituido con hidrocarbilo, organometaloide sustituido con halocarbilo, boro disustituido,  
25 pnictógeno disustituido, calcógeno sustituido, o halógeno, o dos o más R' pueden estar unidos para formar un anillo o sistema de anillos. En una realización, los compuestos catalíticos puenteados de metaloceno de Fórmula IV tienen dos o más grupos A formadores de puente (EP 664 301 B1).

En otra realización, los compuestos catalíticos de metaloceno son aquéllos en los cuales los sustituyentes R en los  
30 ligandos L<sup>A</sup> y L<sup>B</sup> de las Fórmulas III y IV están sustituidos con el mismo o diferente número de sustituyentes en cada uno de los ligandos. En otra realización, los ligandos L<sup>A</sup> y L<sup>B</sup> de las Fórmulas III y IV son diferentes uno de otro.

Otros catalizadores y sistemas de catalizador de metaloceno controlables de acuerdo con la invención incluyen los  
35 descritos en las Patentes U.S. Nos. 5.064.802, 5.145.819, 5.243.001, 5.239.022, 5.276.208, 5.296.434, 5.321.106, 5.329.031, 5.304.614, 5.677.401, 5.723.398, 5.753.578, 5.854.363, 5.856.547, 5.858.903, 5.859.158, 5.900.517 y 5.939.503, y las publicaciones PCT WO 93/08221, WO 93/08199, WO 95/07140, WO 98/11144, WO 98/41530, WO 98/41529, WO 98/46650, WO 99/02540 y WO 99/14221, y las publicaciones Europeas EP-A-0 578 838, EP-A-0 638 595, EP-B-0 513 380, EP-A1-0 816 372, EP-A2-0 839 834, EP-B1-0 632 819, EP-B1-0 748 821 y EP-B1-0 757 996.

En algunas realizaciones, las composiciones de catalizador controladas de acuerdo con la invención son o incluyen  
40 compuestos de mono-metaloceno con heteroátomos puenteados. Estos tipos de catalizadores y sistemas de catalizador se describen, por ejemplo, en las publicaciones PCT WO 92/00333, WO 94/07928, WO 91/ 04257, WO 94/03506, WO96/00244, WO 97/15602 y WO 99/20637 y las Patentes U.S. Nos. 5.057.475, 5.096.867, 5.055.438, 5.198.401, 5.227.440 y 5.264.405 y la publicación Europea EP-A-0 420 436.

En otras realizaciones, las composiciones de catalizador controladas de acuerdo con la invención son o incluyen  
45 compuestos catalíticos de metaloceno representados por la fórmula V:



donde M es un átomo metálico de los Grupos 3 a 16 o un metal seleccionado de los Grupos de actínidos y  
50 lantánidos de la Tabla Periódica de los Elementos, siendo preferiblemente M un metal de transición de los Grupos 4 a 12, y siendo más preferiblemente M un metal de transición de los Grupos 4, 5 ó 6; con la máxima preferencia, M es un metal de transición del Grupo 4 en cualquier estado de oxidación, especialmente titanio; L<sup>C</sup> es un ligando sustituido o no sustituido unido a M, J está unido a M; A está unido a J y L<sup>C</sup>; J es un ligando heteroatómico complementario; y A es un grupo formador de puente; Q es un ligando monovalente aniónico; y n es el número entero 0, 1 ó 2. En la Fórmula V anterior, L<sup>C</sup>, A y J forman un sistema de anillos condensados. En una realización, L<sup>C</sup>  
55 de la Fórmula V es como se ha definido anteriormente para L<sup>A</sup>. A, M, y Q de la Fórmula V son como se define anteriormente en la Fórmula III.

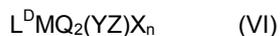
En la Fórmula V, J es un ligando que contiene heteroátomo(s) en el cual J es un elemento con un número de  
60 coordinación de 3 del Grupo 15 o un elemento con un número de coordinación de 2 del Grupo 16 de la Tabla Periódica de los Elementos. Preferiblemente, J contiene un átomo de nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre, siendo muy preferido nitrógeno.

En algunas realizaciones de la invención, los compuestos catalíticos de metaloceno son complejos de ligandos heterocíclicos donde los ligandos, el o los anillos o sistema(s) de anillos incluyen uno o más heteroátomos o una combinación de los mismos. Ejemplos no limitantes de heteroátomos incluyen un elemento de los Grupos 13 a 16, con preferencia nitrógeno, boro, azufre, oxígeno, aluminio, silicio, fósforo y estaño. Ejemplos de estos compuestos catalíticos de metaloceno se describen en WO 96/33202, WO 96/34021, WO 97/17379 y WO 98/22486 y en EP-A1-0 874 005 y las Patentes U.S. Nos. 5.637.660, 5.539.124, 5.554.775, 5.756.611, 5.233.049, 5.744.417 y 5.856.258.

En algunas realizaciones, los compuestos catalíticos de metaloceno son aquellos complejos conocidos como catalizadores de metal de transición basados en ligandos bidentados que contienen restos piridina o quinolina, tales como los descritos en la Patente U.S. 6.103.657. En otras realizaciones, los compuestos catalíticos de metaloceno son los descritos en las publicaciones PCT WO 99/01481 y WO 98/42664.

En otras realizaciones, los compuestos catalíticos de metaloceno son complejos de un metal, con preferencia un metal de transición, un ligando, con preferencia un ligando con enlaces pi sustituido o no sustituido, y uno o más restos heteroalilo, tales como los descritos en las Patentes U.S. Nos. 5.527.752 y 5.747.406, y en EP-B1-0 735 057.

En otras realizaciones, el catalizador o sistema catalítico controlado de acuerdo con la invención incluye uno o más compuestos catalíticos de metaloceno representados por la Fórmula VI:



donde M es un metal de los Grupos 3 a 16, con preferencia un metal de transición de los Grupos 4 a 12, y muy preferiblemente un metal de transición de los Grupos 4, 5 ó 6;  $L^D$  es un ligando que está unido a M; cada Q está unido independientemente a M y  $Q_2(YZ)$  forma un ligando, con preferencia un ligando polidentado monocargado; o Q es un ligando aniónico monovalente unido también a M; X es un grupo aniónico monovalente cuando n es 2, o X es un ligando aniónico divalente cuando n es 1; n es 1 ó 2.

En la Fórmula VI, L y M son como se define anteriormente para la Fórmula III. Q es como se define anteriormente para la Fórmula III, seleccionándose Q preferiblemente del grupo constituido por -O-, -NR-, -CR<sub>2</sub>- y -S-; Y es C o S; Z se selecciona del grupo constituido por -OR-, -NR<sub>2</sub>-, -CR<sub>3</sub>-, -SR-, -SiR<sub>3</sub>-, -PR<sub>2</sub>-, -H, y grupos arilo sustituidos o insustituidos, con la salvedad de que cuando Q es -NR-, entonces Z se selecciona de uno del grupo constituido por -OR-, -NR<sub>2</sub>-, -SR-, -SiR<sub>3</sub>-, -PR<sub>2</sub> y -H; R se selecciona de un grupo que contiene carbono, silicio, nitrógeno, oxígeno, y/o fósforo, con preferencia donde R es un grupo hidrocarbonado que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, muy preferiblemente un grupo alquilo, cicloalquilo, o arilo; n es un número entero de 1 a 4, con preferencia 1 ó 2; X es un grupo aniónico monovalente cuando n es 2, o X es un grupo aniónico divalente cuando n es 1; preferiblemente X es un resto carbamato, carboxilato, u otro resto heteroalilo descrito por la combinación Q, Y, y Z.

En otra realización, los compuestos catalíticos de metaloceno son los descritos en las publicaciones PCT WO 99/01481 y WO 98/42664.

Sistemas catalizadores de metaloceno del Grupo 6 útiles se describen en la Patente U.S. No. 5.942.462.

Otros catalizadores útiles adicionales incluyen los catalizadores de metaloceno multinucleares que se describen en WO 99/20665 y en la Patente U.S. 6.010.794, y las estructuras metal de transición-metaaracilo descritas en EP 0969101 A2. Otros catalizadores de metaloceno incluyen los descritos en EP 0950667 A1, catalizadores de metaloceno doblemente reticulados (EP 0970074 A1), metalocenos ligados (EP 970963 A2) y los catalizadores de sulfonilo descritos en la Patente U.S. No. 6.008.394.

Se contempla también que en una realización, los catalizadores de metaloceno, descritos anteriormente, incluyen sus isómeros de estructura o isómeros ópticos o enantiómeros (isómeros meso y racémicos, v.g., los descritos en la Patente U.S. No. 5.852.143) y mezclas de los mismos.

Adicionalmente, se contempla que uno cualquiera de los compuestos catalíticos de metaloceno, descritos anteriormente, tienen al menos un grupo fluoruro o grupo lábil que contiene flúor, como se describe en la Patente US 6.632.901.

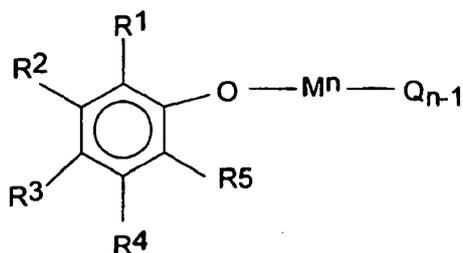
Ejemplos ilustrativos pero no limitantes de compuestos catalíticos de metaloceno incluyen: bis(ciclopentadienil)titanio dimetilo, bis(ciclopentadienil) titanio difenilo, bis(ciclopentadienil)circonio dimetilo, bis(ciclopentadienil) circonio difenilo, bis(ciclopentadienil)hafnio dimetil o difenilo, bis(ciclopentadienil)titanio di-neopentilo, bis(ciclopentadienil)circonio di-neopentilo, bis(ciclopentadienil)titanio dibencilo, bis(ciclopentadienil)circonio dibencilo, bis(ciclopentadienil)vanadio dimetilo, bis(ciclopentadienil)titanio metil-cloruro, bis(ciclopentadienil)titanio etil-cloruro, bis(ciclopentadienil) titanio fenil-cloruro, bis(ciclopentadienil)circonio metil-cloruro, bis(ciclopentadienil)circonio etil-cloruro, bis(ciclopentadienil)circonio fenil-cloruro, bis(ciclopentadienil)titanio metil-bromuro, ciclopentadienil titanio trimetilo, ciclopentadienil circonio trifenilo, ciclopentadienil circonio trineopentilo, ciclopentadienil circonio trimetilo, ciclopentadienil hafnio trifenilo, ciclopentadienil hafnio trineopentilo, ciclopentadienil hafnio trimetilo,

pentametilciclopentadienil titanio tricloruro, pentaetilciclopentadienil titanio tricloruro, bis(indenil)titanio difenilo o dicloruro, bis(metilciclopentadienil) titanio difenilo o dihaluro, bis(1,2-dimetilciclopentadienil)titanio difenilo o dicloruro, bis(1,2-dietilciclopentadienil)titanio difenilo o dicloruro, bis(pentametil ciclopentadienil) titanio difenilo o dicloruro; dimetil silildiciclopentadienil titanio difenilo o dicloruro, metil fosfina diciclopentadienil titanio difenilo o dicloruro, metilenodiciclopentadienil titanio difenilo o dicloruro, isopropil(ciclopentadienil)(fluorenil)circonio dicloruro, isopropil(ciclopentadienil)(octahidrofluorenil)circonio dicloruro, diisopropilmetileno(ciclopentadienil)(fluorenil)circonio dicloruro, diisobutilmetileno(ciclopentadienil)(fluorenil) circonio dicloruro, ditercbutilmetileno(ciclopentadienil)(fluorenil)circonio dicloruro, ciclohexilideno(ciclopentadienil)(fluorenil)circonio dicloruro, diisopropilmetileno(2,5-dimetilciclopentadienil)(fluorenil)circonio dicloruro, isopropil(ciclopentadienil)(fluorenil)hafnio dicloruro, difenilmetileno (ciclopentadienil)(fluorenil)hafnio dicloruro, diisopropilmetileno (ciclopentadienil)(fluorenil)hafnio dicloruro, disobutilmetileno(ciclopentadienil) (fluorenil)hafnio dicloruro, ditercbutilmetileno(ciclopentadienil)(fluorenil) hafnio dicloruro, ciclohexilideno(ciclopentadienil)(fluorenil)hafnio dicloruro, diisopropilmetileno(2,5-dimetilciclopentadienil) (fluorenil)-hafnio dicloruro, isopropil(ciclopentadienil)(fluorenil)titanio dicloruro, difenilmetileno (ciclopentadienil)(fluorenil)titanio dicloruro, diisopropilmetileno (ciclopentadienil)(fluorenil)titanio dicloruro, diisobutilmetileno (ciclopentadienil)(fluorenil)titanio dicloruro, ditercbutilmetileno (ciclopentadienil)(fluorenil)titanio dicloruro, ciclohexilideno(ciclopentadienil) (fluorenil)titanio dicloruro, diisopropilmetileno(2,5 dimetilciclopentadienil fluorenil)titanio dicloruro, etileno bis(1-indenil)circonio (W) dicloruro racémico, etileno bis (4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) circonio (IV) dicloruro racémico, dimetilsilil bis (1-indenil) circonio (IV) dicloruro racémico, dimetilsilil bis (4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) circonio (IV) dicloruro racémico, 1,1,2,2-tetrametilsilanileno bis (1-indenil) circonio (IV) dicloruro racémico, 1,1,2,2-tetrametilsilanileno bis (4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) circonio (IV) dicloruro racémico, etilideno (1-indenil tetrametilciclopentadienil) circonio (IV) dicloruro, dimetilsilil bis (2-metil-4-t-butil-1-ciclopentadienil) circonio (IV) dicloruro racémico, etileno bis (1-indenil) hafnio (IV) dicloruro racémico, etileno bis (4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) hafnio (IV) dicloruro racémico, dimetilsilil bis (1-indenil) hafnio (IV) dicloruro racémico, dimetilsilil bis (4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) hafnio (IV) dicloruro racémico, 1,1,2,2-tetrametilsilanileno bis (1-indenil) hafnio (IV) dicloruro racémico, 1,1,2,2-tetrametilsilanileno bis (4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) hafnio (IV) dicloruro racémico, etilideno (1-indenil-2,3,4,5-tetrametil-1-ciclopentadienil) hafnio (IV) dicloruro, etileno bis (1-indenil) titanio (IV) dicloruro racémico, etileno bis (4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) titanio (IV) dicloruro racémico, dimetilsilil bis (1-indenil) titanio (IV) dicloruro racémico, dimetilsilil bis (4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) titanio (IV) dicloruro racémico, 1,1,2,2-tetrametilsilanileno bis (1-indenil) titanio (IV) dicloruro racémico, 1,1,2,2-tetrametilsilanileno bis (4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) titanio (IV) dicloruro racémico, y etilideno (1-indenil-2,3,4,5-tetrametil-1-ciclopentadienil) titanio (IV) dicloruro.

Compuestos catalizadores de metaloceno preferidos son difenilmetileno (ciclopentadienil)(fluorenil)circonio dicloruro, dimetilsilil bis (2-metil-1-indenil) circonio (IV) dicloruro racémico, dimetilsilil bis (2-metil-4-(1-naftil-1-indenil) circonio (IV) dicloruro racémico, y dimetilsilil bis (2-metil-4-fenil-1-indenil) circonio (IV) dicloruro racémico. Otros compuestos catalíticos de metaloceno preferidos incluyen indenil circonio tris(dietilcarbamato), indenil circonio tris(pivalato), indenil circonio tris(p-toluato), indenil circonio tris(benzoato), (1-metilindenil) circonio tris(pivalato), (2-metilindenil) circonio tris(dietilcarbamato), (metilciclopentadienil) circonio tris(pivalato), ciclopentadienil tris(pivalato), y (pentametilciclopentadienil) circonio tris(benzoato).

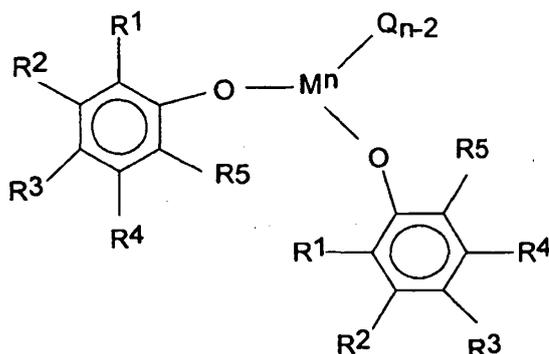
Compuesto Catalizador de Fenóxido

La composición de catalizador controlada de acuerdo con algunas realizaciones de la invención incluye uno o más compuestos catalíticos de fenóxido representados por las fórmulas siguientes:



Fórmula (VII)

50  
o



**Fórmula (VIII)**

5

en donde R<sup>1</sup> es hidrógeno o un grupo C<sub>4</sub> a C<sub>100</sub>, con preferencia un grupo alquilo terciario, con preferencia un grupo alquilo C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub>, con preferencia un grupo alquilo terciario C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub>, con preferencia un grupo neutro C<sub>4</sub> a C<sub>100</sub>, y puede estar unido también o no a M, y al menos uno de R<sup>2</sup> a R<sup>5</sup> es un grupo que contiene un heteroátomo, siendo el resto de R<sup>2</sup> a R<sup>5</sup> independientemente hidrógeno o un grupo C<sub>1</sub> a C<sub>100</sub>, con preferencia un grupo alquilo C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub> (con preferencia butilo, isobutilo, pentilo, hexilo, heptilo, isohexilo, octilo, isooctilo, decilo, nonilo, dodecilo) y cualquiera de R<sup>2</sup> a R<sup>5</sup> puede estar unido también o no a M,

10

15

20

25

O es oxígeno, M es un metal de transición de los Grupos 3 a 10 o un metal lantánido, con preferencia un metal del Grupo 4, con preferencia Ti, -Zr- o Hf, n es el estado de valencia del metal M, con preferencia 2, 3, 4, ó 5, Q es un grupo alquilo, halógeno, bencilo, amida, carboxilato, carbamato, tiolato, hidruro o alcóxido, o un enlace a un grupo R que contiene un heteroátomo que puede ser cualquiera de R<sup>1</sup> a R<sup>5</sup>. Un grupo que contiene heteroátomo(s) puede ser cualquier heteroátomo o un heteroátomo unido a carbono, silicio u otro heteroátomo. Heteroátomos preferidos incluyen boro, aluminio, silicio, nitrógeno, fósforo, arsénico, estaño, plomo, antimonio, oxígeno, selenio, y telurio. Heteroátomos particularmente preferidos incluyen nitrógeno, oxígeno, fósforo, y azufre. Heteroátomos aún más particularmente preferidos incluyen oxígeno y nitrógeno. El heteroátomo propiamente dicho puede estar unido directamente al anillo fenóxido, o puede estar unido a otro átomo o átomos que están unidos al anillo fenóxido. El grupo que contiene heteroátomo(s) puede contener uno o más heteroátomos iguales o diferentes. Grupos heteroatómicos preferidos incluyen iminas, aminas, óxidos, fosfinas, éteres, cetenas, compuestos heterocíclicos de oxazolinas, oxazolinas, tioéteres, y análogos. Grupos heteroatómicos particularmente preferidos incluyen iminas. Dos cualesquiera grupos R adyacentes pueden formar una estructura de anillo, con preferencia un anillo de 5 ó 6 miembros. Análogamente, los grupos R pueden formar estructuras de anillos múltiples. En una realización, dos cualesquiera grupos R o más no forman un anillo de 5 miembros.

30

En una realización preferida, Q es un enlace a cualquiera de R<sup>2</sup> a R<sup>5</sup>, y el grupo R al que está unido Q es un grupo que contiene heteroátomo(s).

35

En algunas realizaciones, la invención se lleva a la práctica con los catalizadores descritos en la Solicitud de Patente Europea EP 0874005 A1.

40

En una realización preferida, el compuesto catalítico de fenóxido comprende uno o más de:

- bis(*N*-metil-3,5-di-*t*-butilsalicilimino)circonio(IV) dibencilo;
- bis(*N*-etil-3,5-di-*t*-butilsalicilimino)circonio(IV) dibencilo;
- bis(*N*-iso-propil-3,5-di-*t*-butilsalicilimino)circonio(IV) dibencilo;
- bis(*N*-*t*-butil-3,5-di-*t*-butilsalicilimino)circonio(IV) dibencilo;
- bis(*N*-bencil-3,5-di-*t*-butilsalicilimino)circonio(IV) dibencilo;
- bis(*N*-hexil-3,5-di-*t*-butilsalicilimino)circonio(IV) dibencilo;
- bis(*N*-fenil-3,5-di-*t*-butilsalicilimino)circonio(IV) dibencilo;
- bis(*N*-metil-3,5-di-*t*-butilsalicilimino)circonio(IV) dibencilo;
- bis(*N*-bencil-3,5-di-*t*-butilsalicilimino)circonio(IV) dicloruro;
- bis(*N*-bencil-3,5-di-*t*-butilsalicilimino)circonio(IV) dipivalato;
- bis(*N*-bencil-3,5-di-*t*-butilsalicilimino)titanio(IV) dipivalato;
- bis(*N*-bencil-3,5-di-*t*-butilsalicilimino)circonio(IV) di(bis(dimetilamida));
- is(*N*-iso-propil-3,5-di-*t*-amilsalicilimino)circonio(IV) dibencilo;
- bis(*N*-iso-propil-3,5-di-*t*-octilsalicilimino)circonio(IV) dibencilo;
- bis(*N*-iso-propil-3,5-di-(1',1'-dimetilbencil)salicilimino)circonio(IV) dibencilo;
- bis(*N*-iso-propil-3,5-di-(1',1'-dimetilbencil)salicilimino)titanio(IV) dibencilo;
- bis(*N*-iso-propil-3,5-di-(1',1'-dimetilbencil)salicilimino)hafnio(IV) dibencilo;

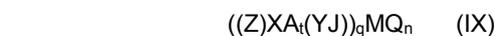
50

bis(*N*-*iso*-butil-3,5-di-(1',1'-dimetilbencil)salicilimino)circonio(IV) dibencilo;  
 bis(*N*-*iso*-butil-3,5-di-(1',1'-dimetilbencil)salicilimino)circonio(IV) dicloruro;  
 bis(*N*-hexil-3,5-di-(1',1'-dimetilbencil)salicilimino)circonio(IV) dibencilo;  
 bis(*N*-fenil-3,5-di-(1',1'-dimetilbencil)salicilimino)circonio(IV) dibencilo;  
 5 bis(*N*-*iso*-propil-3,5-di-(1'-metilciclohexil)salicilimino)circonio(IV) dibencilo;  
 bis(*N*-bencil-3-*t*-butilsalicilimino)circonio(IV) dibencilo;  
 bis(*N*-bencil-3-trifenilmetilsalicilimino)circonio(IV) dibencilo;  
 bis(*N*-*iso*-propil-3,5-di-trimetilsililsalicilimino)circonio(IV) dibencilo;  
 bis(*N*-*iso*-propil-3-(fenil)salicilimino)circonio(IV) dibencilo;  
 10 bis(*N*-bencil-3-(2',6'-di-*iso*-propilfenil)salicilimino)circonio(IV) dibencilo;  
 bis(*N*-bencil-3-(2',6'-di-fenilfenil)salicilimino)circonio(IV) dibencilo;  
 bis(*N*-bencil-3-*t*-butil-5-metoxisalicilimino)circonio(IV) dibencilo;  
 bis(2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-di-*t*-amilfenóxido)circonio(IV) dibencilo;  
 bis(2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-di-*t*-amilfenóxido)circonio(IV) dicloruro;  
 15 bis(2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-di-*t*-amilfenóxido)circonio(IV) di(bis(dimetilamida));  
 bis(2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-di-(1',1'-dimetilbencil)fenóxido)circonio(IV) dibencilo;  
 bis(2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-di-*t*-amilfenóxido)titanio(IV) dibencilo;  
 bis(2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-di-(1',1'-dimetilbencil)fenóxido)titanio(IV) dibencilo;  
 bis(2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-di-(1',1'-dimetilbencil)fenóxido)titanio(IV) dicloruro;  
 20 bis(2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-di-(1',1'-dimetilbencil)fenóxido)hafnio(IV) dibencilo;  
 (*N*-fenil-3,5-di-(1',1'-dimetilbencil)salicilimino)circonio(IV) tribencilo;  
 (*N*-(2',6'-di-*iso*-propilfenil)-3,5-di-(1',1'-dimetilbencil)salicilimino)circonio(IV) tribencilo;  
 (*N*-(2',6'-di-*iso*-propilfenil)-3,5-di-(1',1'-dimetilbencil)salicilimino)titanio(IV) tribencilo; y  
 (*N*-(2',6'-di-*isopropilfenil*)-3,5-di-(1',1'-dimetilbencil)salicilimino) circonio(IV) tricloruro.

#### 25 Otros Compuestos Catalizadores

Las composiciones de catalizador de acuerdo con algunas realizaciones de la invención incluyen uno o más  
 30 complejos conocidos como catalizadores de metal de transición basados en ligandos bidentados que contienen  
 restos piridina o quinolina, v.g. los descritos en la Patente U.S. 6.103.657.

En una realización, estos compuestos catalíticos se representan por la fórmula:



donde M es un metal seleccionado de los Grupos 3 a 13 o de las series lantánidos y actínidos de la Tabla Periódica  
 de los Elementos; Q está unido a M y cada Q es un anión monovalente, bivalente o trivalente; X e Y están unidos a  
 M; uno o más de X e Y son heteroátomos, siendo preferiblemente tanto X como Y heteroátomos; Y está contenido  
 40 en un anillo heterocíclico J, donde J comprende de 2 a 50 átomos distintos de hidrógeno, con preferencia 2 a 30  
 átomos de carbono; Z está unido a X, donde Z comprende 1 a 50 átomos distintos de hidrógeno, con preferencia 1 a  
 50 átomos de carbono, siendo preferiblemente Z un grupo cíclico que contiene 3 a 50 átomos, con preferencia 3 a  
 30 átomos de carbono; t es 0 ó 1; cuando t es 1, A es un grupo formador de puente unido a al menos uno de X, Y o  
 J, siendo preferiblemente X e Y; q es 1 ó 2; n es un número entero de 1 a 4 dependiendo del estado de oxidación de  
 45 M. En una realización, donde X es oxígeno o azufre, entonces Z es opcional. En otra realización, donde X es  
 nitrógeno o fósforo, entonces está presente Z. En una realización, Z es preferiblemente un grupo arilo, siendo más  
 preferiblemente un grupo arilo sustituido.

Los compuestos catalíticos de acuerdo con algunas realizaciones incluyen complejos de Ni<sup>2+</sup> y Pd<sup>2+</sup>, v.g., como se  
 describe en los artículos de Johnson, et al., "New Pd(II)- and Ni(II)- Based Catalysts for Polymerization of Ethylene  
 50 and  $\alpha$ -Olefins", J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414-6415 y Johnson, et al., "Copolymerization of Ethylene and  
 Propylene with Functionalized Vinyl Monomers by Palladium(II) Catalysts", J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 267-268, y  
 WO 96/23010 publicado en fecha 1 de agosto 1996, WO 99/02472, y las Patentes U.S. Nos. 5.852.145, 5.866.663 y  
 5.880.241. Estos complejos pueden ser aductos de dialquil-éter, o productos de reacción alquilados de los complejos  
 de dihaluro descritos que pueden ser activados a un estado catiónico por medio de activadores apropiados.

55 Otros compuestos catalíticos de acuerdo con algunas realizaciones de la invención son complejos de níquel del tipo  
 descrito en WO 99/50313.

Otros compuestos catalíticos de acuerdo con algunas realizaciones de la invención son aquéllos ligandos basados  
 60 en diiminas de los compuestos catalíticos de metales de los Grupos 8 a 10, expuestos en las publicaciones PCT WO  
 96/23010 y WO 97/48735, y en Gibson, et al., Chem. Comm., págs. 849-850 (1998).

Otros compuestos catalíticos útiles son aquellos complejos metal de los Grupos 5 y 6-imido descritos en EP-A2-  
 0816384 y en la Patente U.S. No. 5.851.945. Adicionalmente, catalizadores de metaloceno incluyen compuestos del  
 65 Grupo 4 de bis(arilamido) puenteados descritos por D.H. McConville, et al., en Organometallics 1195, 14, 5478-5480.

Adicionalmente, se describen compuestos catalíticos puenteados de bis(amido) en WO 96/27439. Otros catalizadores útiles se describen como bis(ligandos de nitrógeno-hidroxi-aromáticos) en la Patente U.S. No. 5.852.146. Otros catalizadores útiles que contienen uno o más átomos del Grupo 15 incluyen los descritos en WO 98/46651.

## 5 Catalizadores Convencionales de Metal de Transición

Las composiciones catalizadoras de acuerdo con otras realizaciones de la invención incluyen catalizadores de metal de transición de tipo convencional. Catalizadores de metal de transición de tipo convencional son los catalizadores tradicionales Ziegler-Natta, catalizadores de vanadio y catalizadores de tipo Phillips bien conocidos en la técnica, tales como, por ejemplo, catalizadores Ziegler-Natta como los descritos en Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations, John Boor, Academic Press, Nueva York, 1979. Ejemplos de catalizadores de metal de transición de tipo convencional se dan a conocer también en las Patentes U.S. Nos. 4.115.639, 4.077.904, 4.482.687, 4.564.605, 4.721.763, 4.879.359 y 4.960.741. Los compuestos catalíticos de metal de transición de tipo convencional que pueden incluirse en las composiciones de catalizador controladas de acuerdo con la invención incluyen compuestos de metales de transición de los Grupos 3 a 17, con preferencia 4 a 12, con más preferencia 4 a 6 de la Tabla Periódica de los Elementos.

Los catalizadores de metal de transición de tipo convencional pueden representarse por la fórmula:  $MR_x$ , donde M es un metal de los Grupos 3 a 17, con preferencia los Grupos 4 a 6, con más preferencia el Grupo 4, y muy preferiblemente titanio; R es un halógeno o un grupo hidrocarbilo; y x es el estado de oxidación del metal M. Ejemplos no limitantes de R incluyen alcoxi, fenoxi, bromuro, cloruro y fluoruro. Ejemplos no limitantes de catalizadores de metal de transición de tipo convencional en los que M es titanio incluyen  $TiCl_4$ ,  $TiBr_4$ ,  $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ ,  $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ ,  $Ti(OC_4H_9)_3Cl$ ,  $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$ ,  $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ ,  $TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3$  y  $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$ .

Compuestos catalizadores de metal de transición de tipo convencional basados en complejos magnesio/titanio donantes de electrones que pueden incluirse en las composiciones de catalizador controladas de acuerdo con la invención se describen, por ejemplo, en las Patentes U.S. Nos. 4.302.565 y 4.302.566. Se prefiere particularmente el derivado  $MgTiCl_6$ -(acetato de etilo)<sub>4</sub>.

La Solicitud de Patente Británica 2.105.355 y la Patente U.S. No. 5.317.036 describen diversos compuestos catalíticos de vanadio de tipo convencional. Ejemplos no limitantes de compuestos catalíticos de vanadio de tipo convencional incluyen trihaluro de vanadilo, alcoxi-haluros y alcóxidos tales como  $VOCl_3$ ,  $VOCl_2(OBu)$  donde Bu = butilo y  $VO(OC_2H_5)_3$ ; tetrahaluro de vanadio y alcoxi-haluros de vanadio tales como  $VCl_4$  y  $VCl_3(OBu)$ ; acetil-acetonatos y cloroacetilacetonatos de vanadio y vanadilo tales como  $V(AcAc)_3$  y  $VOCl_2(AcAc)$  donde (AcAc) es un acetil-acetonato. Los compuestos catalíticos de vanadio de tipo convencional preferidos son  $VOCl_3$ ,  $VCl_4$  y  $VOCl_2-OR$ , donde R es un radical hidrocarbonado, con preferencia un radical hidrocarbonado  $C_1$  a  $C_{10}$  alifático o aromático tal como etilo, fenilo, isopropilo, butilo, propilo, n-butilo, isobutilo, butilo terciario, hexilo, ciclohexilo, naftilo, etc., y acetil-acetonatos de vanadio.

Compuestos catalizadores de cromo de tipo convencional, a los que se hace referencia a menudo como catalizadores de tipo Phillips, adecuados para uso en la presente invención incluyen  $CrO_3$ , cromoceno, cromato de sililo, cloruro de cromilo ( $CrO_2Cl_2$ ), 2-etilhexanoato de cromo, acetilacetonato de cromo ( $Cr(AcAc)_3$ ), y análogos. Ejemplos no limitantes se dan a conocer en las Patentes U.S. Nos. 3.709.853, 3.709.954, 3.231.550, 3.242.099 y 4.077.904.

Otros catalizadores y sistemas de catalizador de metal de transición del tipo convencional adicionales adecuados para uso en algunas realizaciones de la invención se describen en las Patentes U.S. Nos. 4.124.532, 4.302.565, 4.302.566, 4.376.062, 4.379.758, 5.066.737, 5.763.723, 5.849.655, 5.852.144, 5.854.164 y 5.869.585 y las publicaciones EP-A2 0 416 815 A2 y EP-A1 0 420 436.

Otros catalizadores de acuerdo con algunas realizaciones de la invención son o incluyen catalizadores catiónicos tales como  $AlCl_3$ , y otros catalizadores de cobalto, hierro, níquel y paladio bien conocidos en la técnica. Véanse, por ejemplo, las Patentes U.S. Nos. 3.487.112, 4.472.559, 4.182.814 y 4.689.437.

Se contempla también que pueden incluirse otros catalizadores en las composiciones de catalizador controladas de acuerdo con algunas realizaciones de la invención, por ejemplo, como se da a conocer en las Patentes U.S. Nos. 4.937.299, 4.935.474, 5.281.679, 5.359.015, 5.470.811, y 5.719.241.

Adicionalmente, se contempla que uno o más de los compuestos catalíticos descritos anteriormente pueden utilizarse en combinación con una o más composiciones de catalizador (v.g., sistemas catalíticos). Ejemplos no limitantes de catalizadores y sistemas catalíticos mixtos se describen en las Patentes U.S. Nos. 4.159.965, 4.325.837, 4.701.432, 5.124.418, 5.077.255, 5.183.867, 5.391.660, 5.395.810, 5.691.264, 5.723.399 y 5.767.031 y la Publicación PCT WO 96/23010 publicada el 1 de agosto 1996.

65

## Activadores y Métodos de Activación

Los compuestos catalíticos de polimerización se activan de diversas maneras para producir compuestos que tienen un sitio de coordinación vacante que es capaz de coordinar, insertar y polimerizar olefina(s). En esta memoria, el término "activador" denota cualquier sustancia que puede activar un compuesto catalítico (v.g. un catalizador incluido en una composición de catalizador cuya actividad se controla de acuerdo con la invención) por conversión del compuesto catalítico neutro en un catión de compuesto catalítico catalíticamente activo. Ejemplos de activadores son alumoxanos, aluminio-alquilos, activadores ionizantes, que pueden ser neutros o iónicos, y cocatalizadores de tipo convencional.

## Activadores de Aluminoxano y Aluminio-Alquilo

Los activadores de alumoxanos se utilizan como activadores en las composiciones de catalizador cuya actividad se controla de acuerdo con algunas realizaciones de la invención. Los alumoxanos son generalmente compuestos oligómeros que contienen subunidades  $-Al(R)-O-$ , donde R es un grupo alquilo. Ejemplos de alumoxanos incluyen metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado (MMAO), etilalumoxano e isobutilalumoxano. Los alumoxanos pueden producirse por la hidrólisis del compuesto de trialkilaluminio respectivo. MMAO puede producirse por la hidrólisis de trimetilaluminio y un trialkilaluminio superior tal como triisobutilaluminio. Los MMAO's son generalmente más solubles en disolventes alifáticos y más estables durante el almacenamiento. Existen una diversidad de métodos para preparar alumoxano y alumoxanos modificados, ejemplos no limitantes de los cuales se describen en las Patentes U.S. Nos. 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031, 5.391.793, 5.391.529, 5.693.838, 5.731.253, 5.731.451, 5.744.656, 5.847.177, 5.854.166, 5.856.256 y 5.939.346 y las publicaciones Europeas EP-A-0 561 476, EP-B1-0 279 586, EP-A-0 594-218 y EP-B1-0 586 665, y las publicaciones PCT WO 94/10180 y WO 99/15534. Otro alumoxano distinto es un cocatalizador de metil-alumoxano modificado (MMAO) tipo 3A (disponible en el comercio de Akzo Chemicals, Inc. bajo el nombre comercial Modified Metilalumoxane type 3A, y descrito en la Patente U.S. 5.041.584).

Compuestos de aluminio-alquilo u organoaluminio que pueden utilizarse como activadores incluyen trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio y análogos.

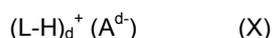
## Activadores Ionizantes

Un catalizador cuya actividad se controla de acuerdo con algunas realizaciones de la invención se activa fundamentalmente utilizando un activador ionizante o estequiométrico, neutro o iónico, tal como tri(n-butil)amonio-tetrakis(pentafluorofenil)boro, un precursor metaloideo de trisperfluorofenil-boro o un precursor metaloideo de trisperfluoronafil-boro, aniones heteroborano polihalogenados (WO 98/43983), ácido bórico (Patente U.S. No. 5.942.459) o combinaciones de los mismos. Un catalizador cuya actividad se controla de acuerdo con algunas realizaciones de la invención se activa fundamentalmente utilizando activadores neutros o iónicos solos o en combinación con activadores de alumoxanos o alumoxanos modificados.

Ejemplos de activadores estequiométricos neutros incluyen boro, telurio, aluminio, galio e indio tri-sustituídos o mixturas de los mismos. Los tres grupos sustituyentes se seleccionan cada uno independientemente de alquilos, alquienilos, halógeno, alquilos sustituidos, arilos, haluros de arilo, alcoxi y haluros. Preferiblemente, los tres grupos se seleccionan independientemente de halógeno, arilos, alquilos, y compuestos de alquienilo mono o multicíclicos (con inclusión de los halosustituídos) y mixturas de los mismos, siendo preferidos los grupos alquienilo que tienen 1 a 20 átomos de carbono, grupos alquilo que tienen 1 a 20 átomos de carbono, grupos alcoxi que tienen 1 a 20 átomos de carbono y grupos arilo que tienen 3 a 20 átomos de carbono (con inclusión de arilos sustituidos). Más preferiblemente, los tres grupos son alquilos que tienen grupos de 1 a 4 carbonos, fenilo, naftilo o mixturas de los mismos. Aún más preferiblemente, los tres grupos son grupos arilo halogenados, con preferencia fluorados. Muy preferiblemente, el activador estequiométrico neutro es trisperfluorofenil-boro o trisperfluoronafil-boro.

Los compuestos activadores estequiométricos iónicos pueden contener un protón activo, o algún otro catión asociado con, pero no coordinado, o sólo flojamente coordinado al ion restante del compuesto ionizante. Compuestos de este tipo y análogos se describen en las publicaciones europeas EP-A-0 570 982, EP-A-0 520 732, EP-A-0 495 375, EP-B1-0 500 944, EP-A-0 277 003 y EP-A-0 277 004, y las Patentes U.S. Nos. 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197, 5.241.025, 5.384.299 and 5.502.124.

En algunas realizaciones, los activadores estequiométricos incluyen un componente catiónico y un componente aniónico, y pueden representarse por la fórmula siguiente:



en donde L es una base de Lewis neutra;  
H es hidrógeno;

(L-H)<sup>+</sup> es un ácido de Bronsted  
 A<sup>d-</sup> es un anión no coordinante que tiene la carga d-  
 d es un número entero de 1 a 3.

- 5 El componente catión, (L-H)<sub>d</sub><sup>+</sup> puede incluir ácidos de Bronsted tales como protones o bases de Lewis protonadas o ácidos de Lewis reducibles capaces de protonar o sustraer un resto, tal como un alquilo o arilo, del metaloceno o precursor del catalizador de metal de transición que contiene Grupo 15, dando como resultado una especie catiónica de metal de transición.
- 10 El catión activador (L-H)<sub>d</sub><sup>+</sup> puede ser un ácido de Bronsted, capaz de donar un protón al precursor catalítico de metal de transición, dando como resultado un catión metálico de transición (con inclusión de amonios, oxonios, fosfonios, sililios y mixturas de los mismos, con preferencia amonios de metilamina, anilina, dimetilamina, dietilamina, N-metilnilina, difenilamina, trimetilamina, trietilamina, N,N-dimetilnilina, metildifenilamina, piridina, p-bromo-N,N-dimetilnilina, p-nitro-N,N-dimetilnilina, fosfonios de trietilfosfina, trifenilfosfina, y difenilfosfina, oxonios de éteres tales como dimetil-éter, dietil-éter, tetrahidrofurano y dioxano, sulfonios de tioéteres, tales como dietil-tioéteres y tetrahidrotiofeno y mixturas de los mismos. El catión activador (L-H)<sub>d</sub><sup>+</sup> puede ser también un resto de sustracción tal como plata, carbonios, tropilio, carbenios, ferrocenios y mixturas, con preferencia carbonios y ferrocenios. Muy preferiblemente, (L-H)<sub>d</sub><sup>+</sup> es trifenil-carbonio.
- 15
- 20 El componente anión A<sup>d-</sup> incluye aquéllos que tienen la fórmula [M<sup>k+</sup>Q<sub>n</sub>]<sup>d-</sup>, en donde k es un número entero de 1 a 3; n es un número entero de 2 a 6; n-k = d; M es un elemento seleccionado del Grupo 13 de la Tabla Periódica de los Elementos, con preferencia boro o aluminio, y Q es independientemente un hidruro, dialquilamido puenteado o no puenteado, haluro, alcóxido, arilóxido, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, y radicales hidrocarbilo halosustituidos, teniendo dicho Q hasta 20 átomos de carbono, con la salvedad de que en no más de un caso Q es un haluro. Preferiblemente, cada Q es un grupo hidrocarbilo fluorado que tiene 1 a 20 átomos de carbono, siendo más preferiblemente cada Q un grupo arilo fluorado, y siendo muy preferiblemente cada Q un grupo pentafluoril-arilo. Ejemplos de A<sup>d-</sup> adecuados incluyen también compuestos diborados como se exponen en la Patente U.S. No. 5.447.895.
- 25
- 30 Ejemplos ilustrativos, pero no limitantes de compuestos de boro que pueden utilizarse como cocatalizador de activación en la preparación de catalizadores que pueden controlarse de acuerdo con la invención son sales de amonio trisustituidas tales como:
- 35 tetrafenilborato de trimetilamonio,  
 tetrafenilborato de trietilamonio,  
 tetrafenilborato de tripropilamonio,  
 tetrafenilborato de tri(n-butil)amonio,  
 tetrafenilborato de tri(t-butil)amonio,  
 tetrafenilborato de N,N-dimetilnilinio,  
 40 tetrafenilborato de N,N-dietilnilinio,  
 tetrafenilborato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilnilinio),  
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de trimetilamonio,  
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio,  
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio,  
 45 tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio,  
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(sec-butil)amonio,  
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilnilinio,  
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilnilinio,  
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilnilinio),  
 50 tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trimetilamonio,  
 tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trietilamonio,  
 tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tripropilamonio,  
 tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluoro-fenil)borato de tri(n-butil)amonio,  
 tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de dimetil(t-butil)amonio,  
 55 tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilnilinio,  
 tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluoro-fenil)borato de N,N-dietilnilinio, y  
 tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilnilinio);  
 sales de dialquilamonio tales como: tetrakis(pentafluorofenil)borato de di-(i-propil)amonio y  
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de dicitlohexilamonio; y sales de fosfonio tri-sustituidas tales como:  
 60 tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(o-tolil)fosfonio y  
 tetrakis(pentafluorofenil) borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfonio.

Muy preferiblemente, el activador iónico estequiométrico (L-H)<sub>d</sub><sup>+</sup> (A<sup>d-</sup>) es tetra(perfluorofenil)borato de N,N-dimetilnilinio o tetra(perfluorofenil)borato de trifenilcarbenio.

65

En algunas realizaciones, el catalizador o sistema catalítico cuya actividad se controla de acuerdo con algunas realizaciones de la invención se activa fundamentalmente utilizando compuestos iónicos ionizantes que no contienen un protón activo pero son capaces de producir un catión catalítico de metaloceno y su anión no coordinante (v.g., como se describe en EP-A-0 426 637, EP-A-0 573 403 y la Patente U.S. No. 5.387.568).

5

#### Cocatalizadores de Tipo Convencional

Típicamente, los compuestos catalíticos convencionales de metal de transición con exclusión de algunos compuestos catalíticos de cromo de tipo convencional se activan con uno o más de los cocatalizadores convencionales que pueden representarse por la fórmula:  $M^3M^4_vX^2_cR^3_{b-c}$ , en donde  $M^3$  es un metal de los Grupos 1 a 3 y 12 a 13 de la Tabla Periódica de los Elementos;  $M^4$  es un metal del Grupo 1 de la Tabla Periódica de los Elementos;  $v$  es un número de 0 a 1; cada  $X^2$  es cualquier halógeno;  $c$  es un número de 0 a 3; cada  $R^3$  es un radical hidrocarbonado monovalente o hidrógeno;  $b$  es un número de 1 a 4; y en donde  $b$  menos  $c$  es al menos 1. Otros compuestos cocatalizadores organometálicos de tipo convencional para los catalizadores de metal de transición de tipo convencional anteriores tienen la fórmula  $M^3R^3_k$ , donde  $M^3$  es un metal de los Grupos IA, IIA, IIB, o IIIA, tal como litio, sodio, berilio, bario, boro, aluminio, cinc, cadmio, y galio;  $k$  es igual a 1, 2 ó 3 dependiendo de la valencia de  $M^3$ , valencia que depende normalmente a su vez del Grupo particular al que pertenece  $M^3$ ; y cada  $R^3$  puede ser cualquier radical hidrocarbonado monovalente.

Ejemplos no limitantes de compuestos cocatalizadores organometálicos de tipo convencional útiles con los compuestos catalíticos de tipo convencional descritos anteriormente incluyen metil-litio, butil-litio, dihexilmercurio, butilmagnesio, dietilcadmio, bencilpotasio, dietilcinc, tri-n-butilaluminio, diisobutil-etilboro, dietilcadmio, di-n-butilcinc y tri-n-amilboro, y, en particular, los aluminio-alquilos, tales como tri-hexil-aluminio, trietilaluminio, trimetilaluminio, y tri-isobutilaluminio. Otros compuestos cocatalizadores de tipo convencional incluyen mono-organohaluros e hidruros de metales del Grupo 2, y mono- o di-organohaluros e hidruros de metales de los Grupos 3 y 13. Ejemplos no limitantes de tales compuestos cocatalizadores de tipo convencional incluyen bromuro de di-isobutilaluminio, dicloruro de isobutilboro, cloruro de metilmagnesio, cloruro de etilberilio, bromuro de etilcadmio, hidruro de di-isobutilaluminio, hidruro de metilcadmio, hidruro de dietilboro, hidruro de hexilberilio, hidruro de dipropilboro, hidruro de octilmagnesio, hidruro de butilcinc, hidruro de dicloroboro, hidruro de di-bromo-aluminio e hidruro de bromocadmio. Compuestos cocatalizadores organometálicos de tipo convencional son conocidos por los expertos en la técnica y una exposición más completa de estos compuestos puede encontrarse en las Patentes U.S. Nos. 3.221.002 y 5.093.415.

#### Activadores Adicionales

Otros activadores incluyen los descritos en la Publicación PCT WO 98/07515 tales como tris(2,2',2"-nonafluorobifenil)fluoroaluminato. El catalizador o sistema catalítico cuya actividad se controla de acuerdo con algunas realizaciones de la invención se activa fundamentalmente utilizando combinaciones de activadores, por ejemplo, alumoxanos y activadores ionizantes en combinaciones (como se describe, por ejemplo en EP-B1 0 573 120, las publicaciones PCT WO 94/07928 y WO 95/14044 y las Patentes U.S. Nos. 5.153.157 y 5.453.410).

40

Los catalizadores cuya actividad se controla de acuerdo con algunas realizaciones de la invención se activan fundamentalmente utilizando activadores dados a conocer en WO 98/09996, que incluyen (para activación de compuestos catalíticos de metaloceno) percloratos, peryodatos y yodatos, con inclusión de sus hidratos. WO 98/30602 y WO 98/30603 describen el uso de (2,2'-bisfenil-ditrimetilsilicato) de litio-4THF como activador para un compuesto catalítico de metaloceno. WO 99/18135 describe el uso de activadores organo-boro-aluminio. EP-B1-0781299 describe la utilización de una sal de sililio en combinación con un anión compatible no coordinante. Asimismo, métodos de activación tales como la utilización de radiación (v.g., como se describe en EP-B1-0 615 981), oxidación electroquímica, y análogos se contemplan también como métodos de activación para los propósitos de convertir el compuesto catalítico o precursor de metaloceno neutro en un catión metaloceno capaz de polimerizar olefinas. Otros activadores o métodos para activación de un compuesto catalítico de metaloceno se describen, por ejemplo, en las Patentes U.S. Nos. 5.849.852, 5.859.653 y 5.869.723 y en WO 98/32775 y WO 99/42467 (dioctadecilmetilamonio-bis(tris(pentafluorofenil)borano)bencimidazolida).

Otro cocatalizador de activación formador de iones adecuado comprende una sal de un agente oxidante catiónico y un anión compatible no coordinante representado por la fórmula:  $(OX^{e+})_d(A^d)_e$ , en donde:  $OX^{e+}$  es un agente oxidante catiónico que tiene una carga de  $e+$ ;  $e$  es un número entero de 1 a 3; y  $A^-$ , y  $d$  son como se define anteriormente. Ejemplos de agentes oxidantes catiónicos incluyen: ferrocenio, ferrocenio sustituido con hidrocarbilo,  $Ag^+$ , o  $Pb^{+2}$ . Realizaciones preferidas de  $A^-$  son aquellos aniones definidos previamente con respecto a los activadores que contienen ácidos de Bronsted, especialmente tetrakis(pentafluorofenil)borato.

60

Un catalizador cuya actividad se controla de acuerdo con algunas realizaciones de la invención se activa fundamentalmente utilizando una combinación de uno o más activadores o métodos de activación descritos anteriormente. Por ejemplo, se ha descrito una combinación de activadores en las Patentes U.S. Nos. 5.153.157 y 5.453.410, la Publicación Europea EP-B1-0 573 120, y las publicaciones PCT WO 94/07928 y WO 95/14044. Estos

documentos dan a conocer todos ellos el uso de un alumoxano y un activador de ionización con un compuesto catalítico de metaloceno.

#### Soportes, Portadores y Técnicas Generales de Soporte

5 En realizaciones típicas, una composición de catalizador cuya actividad se controla de acuerdo con la invención incluye un compuesto catalítico y un material soporte o portador, y preferiblemente también un activador soportado. Por ejemplo, el compuesto catalítico (o compuesto activador, o compuesto catalítico y compuesto activador) puede depositarse sobre, ponerse en contacto con, vaporizarse con, unirse a, o incorporarse, adsorberse o absorberse en, 10 o sobre, un soporte o portador.

#### Material Soporte

15 El material soporte puede ser cualquiera de los materiales soporte convencionales. Preferiblemente, el material soportado es un material soporte poroso, por ejemplo, talco, un óxido inorgánico, o un cloruro inorgánico. Otros materiales soporte incluyen materiales soporte resinosos (v.g. poliestireno), soportes orgánicos funcionalizados o reticulados, tales como poliestireno, divinil-benceno, poliolefinas o compuestos polímeros, zeolitas, arcillas, o cualquier otro material soporte orgánico o inorgánico y análogos, o mezclas de los mismos.

20 Los materiales soporte a que se ha hecho referencia son óxidos inorgánicos que incluyen los óxidos de metales de los Grupos 2, 3, 4, 5, 13 ó 14. Los soportes preferidos incluyen sílice, sílice de combustión, alúmina (WO 99/60033), sílice-alúmina y mezclas de los mismos. Otros soportes útiles incluyen magnesia, dióxido de titanio, dióxido de circonio, cloruro de magnesio (Patente U.S. No. 5.965.477), montmorillonita (Patente Europea EP-B1-0 511 665), filosilicato, zeolitas, talco, arcillas (Patente U.S. No. 6.034.187, y análogos). Asimismo, pueden utilizarse 25 combinaciones de estos materiales soporte, por ejemplo, sílice-cromo, sílice-alúmina, sílice-dióxido de titanio y análogos. Materiales soporte adicionales pueden incluir los polímeros acrílicos porosos descritos en EP 0767184 B1.

Otros materiales soporte incluyen nanocomposiciones como las descritas en PCT WO 99/47598, aerogeles como los descritos en WO 99/48605, esferulitos como los descritos en la Patente U.S. No. 5.972.110 y cuentas de polímero 30 como las descritas en WO 99/50311. Un soporte preferido es sílice de combustión disponible bajo el nombre comercial Cabosil™ TS-610, que puede adquirirse de Cabot Corporation. La sílice de combustión es típicamente una sílice con partículas de 7 a 30 nanómetros de tamaño que se ha tratado con dicloruro de dimetilsililo de tal modo que una mayor parte de los grupos hidroxilo de la superficie están protegidos terminalmente.

35 Típicamente se prefiere que el material soporte, muy preferiblemente un óxido inorgánico, tenga una superficie específica comprendida en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 700 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poros en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0 cc/g y un tamaño medio de partícula en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 500 μm. Más preferiblemente, la superficie específica del material soporte está comprendida en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 m<sup>2</sup>/g, un volumen de 40 poros de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,5 cc/g y un tamaño medio de partícula de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 μm. Muy preferiblemente, la superficie específica del material soporte está comprendida en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poros de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3,0 cc/g y un tamaño de partícula de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 μm. El tamaño medio de poro del soporte está comprendido típicamente en el intervalo de tamaño de poro de 10 a 1000 Å, 45 con preferencia 50 a aproximadamente 500 Å, y de modo muy preferible 75 a aproximadamente 350 Å.

Los materiales soporte pueden tratarse químicamente, por ejemplo con un compuesto de la clase de los fluoruros como se describe en WO 00/12565. Otros activadores soportados se describen por ejemplo en WO 00/13792 que se 50 refiere a un complejo ácido sólido que contiene boro soportado.

En un método de formación de un componente de composición de catalizador soportada, la cantidad de líquido en la cual está presente el activador es una cantidad que es menor que 4 veces el volumen de poros del material soporte, con más preferencia menos de 3 veces, aún más preferiblemente menos de 2 veces; siendo intervalos preferidos desde 1,1 veces a 3,5 veces y siendo intervalos muy preferidos desde 1,2 a 3 veces. En una realización alternativa, 55 la cantidad de líquido en la cual está presente el activador es desde 1 a menos de 1 veces el volumen de poros del material soporte utilizado en la formación del activador soportado.

Los procedimientos para medir el volumen total de poros de un soporte poroso son bien conocidos en la técnica.

#### 60 Activadores Soportados

En algunas realizaciones, una composición de catalizador cuya actividad está controlada de acuerdo con la invención incluye un activador soportado. Muchos activadores soportados se describen en diversas patentes y publicaciones que incluyen: la Patente U.S. No. 5.728.855 dirigida a la formación de un alquilaluminóxano oligómero 65 soportado formado por tratamiento de un trialquilaluminio con dióxido de carbono antes de la hidrólisis; la Patente

U.S. No. 5.831.109 y 5.777.143 da a conocer un metilalumoxano soportado producido utilizando un proceso no hidrolítico; la Patente U.S. No. 5.731.451 se refiere a un proceso para fabricar un alumoxano soportado por oxigenación con un resto trialkilsiloxi; la Patente U.S. No. 5.856.255 da a conocer la formación de un catalizador auxiliar soportado (compuesto de alumoxano u organoboro) a temperaturas y presiones elevadas; la Patente U.S. No. 5.739.368 da a conocer un proceso de tratamiento térmico de alumoxano y aplicación del mismo sobre un soporte; EP-A-0 545 152 se refiere a la adición de un metaloceno a un alumoxano soportado y la adición de más metilalumoxano; las Patentes U.S. Nos. 5.756.416 y 6.028.151 dan a conocer una composición de catalizador de un soporte impregnado con alumoxano y un metaloceno y un aluminio-alquilo y metilalumoxano; EP-B1-0 662 979 da a conocer el uso de un metaloceno con un soporte catalítico de sílice que ha reaccionado con alumoxano; PCT WO 96/16092 se refiere a un soporte caliente tratado con alumoxano y el lavado del mismo para eliminar el alumoxano no fijado; las Patentes U.S. Nos. 4.912.075, 4.937.301, 5.008.228, 5.086.025, 5.147.949, 4.871.705, 5.229.478, 4.935.397, 4.937.217 y 5.057.475, and PCT WO 94/26793, dirigidas todas ellas a la adición de un metaloceno a un activador soportado; la Patente U.S. No. 5.902.766 se refiere a un activador soportado que tiene una distribución especificada de alumoxano sobre las partículas de sílice; la Patente U.S. No. 5.468.702 se refiere al envejecimiento de un activador soportado y la adición de un metaloceno; la Patente U.S. No. 5.968.864 da a conocer el tratamiento de un sólido con alumoxano y la introducción de un metaloceno; EP 0747430 A1 se refiere a un proceso que utiliza un metaloceno sobre un metilalumoxano soportado y trimetilaluminio; EP 0969019 A1 da a conocer el uso de un metaloceno y un activador soportado; EP-B2-0 170 059 se refiere a un proceso de polimerización que utiliza un metaloceno y un compuesto orgánico de aluminio, que se forma por reacción de aluminotrialkilo con un soporte que contiene agua; la Patente U.S. No. 5.212.232 da a conocer el uso de un alumoxano soportado y un metaloceno para producir polímeros basados en estireno; la Patente U.S. No. 5.0267.797 da a conocer un proceso de polimerización que utiliza un componente sólido de un compuesto de circonio y un óxido inorgánico poroso insoluble en agua tratado previamente con alumoxano; la Patente U.S. No. 5.910.463 se refiere a un proceso para preparación de un soporte catalítico por combinación de un material soporte deshidratado, un alumoxano y un reticulador orgánico polifuncional; las Patentes U.S. Nos. 5.332.706, 5.473.028, 5.602.067 y 5.420.220 dan a conocer un proceso para fabricar un activador soportado en el que el volumen de la solución de alumoxano es menor que el volumen de poros del material soporte; WO 98/02246 da a conocer sílice tratada con una solución que contiene una fuente de aluminio y un metaloceno; WO 99/03580 se refiere al uso de un alumoxano soportado y un metaloceno; EP-A1-0953581 da a conocer un sistema catalítico heterogéneo de un alumoxano soportado y un metaloceno; la Patente U.S. No. 5.015.749 da a conocer un proceso para preparar un polihidrocarbilo-alumoxano que utiliza un material de imbibición poroso orgánico o inorgánico; las Patentes U.S. Nos. 5.446.001 y 5.534.474 se refieren a un proceso para preparación de uno o más alquilaluminóxanos inmovilizados sobre un soporte sólido particulado inerte; y EP-A1-0 819 706 se refiere a un proceso para preparación de una sílice sólida tratada con alumoxano. Los artículos siguientes dan a conocer activadores soportados potencialmente útiles y métodos para su preparación: W. Kaminsky, et al., "Polymerization of Styrene with Supported Half-Sandwich Complexes", Journal of Polymer Science Vol. 37, 2959-2968 (1999) describen un proceso de adsorción de un metilalumoxano en un soporte seguido por la adsorción de un metaloceno; Junting Xu, et al. "Characterization of isotactic polypropylene prepared with dimethylsilyl bis(1-indenyl)zirconium dichloride supported on methylaluminoxane pretreated silica", European Polymer Journal 35 (1999) 1289-1294, dan a conocer el uso de sílice tratada con metilaluminoxano y un metaloceno; Stephen O'Brien, et al., "EXAFS analysis of a chiral alkene polymerization catalyst incorporated in the mesoporous silicate MCM-41" Chem. Commun. 1905-1906 (1997), dan a conocer un alumoxano inmovilizado sobre una sílice mesoporosa modificada; y F. Bonini, et al., "Propylene Polymerization through Supported Metallocene/MAO Catalysts: Kinetic Analysis and Modeling" Journal of Polymer Science, Vol. 33 2393-2402 (1995) dan a conocer la utilización de una sílice soportada con metilalumoxano con un metaloceno. Cualquiera de los métodos expuestos en estas referencias son útiles para producir un componente activador soportado utilizado en una composición de catalizador controlada de acuerdo con algunas realizaciones de la invención.

En otras realizaciones, un activador soportado (v.g., alumoxano soportado) se envejece durante cierto periodo de tiempo antes de su utilización (v.g., como se describe en las Patentes U.S. Nos. 5.468.702 y 5.602.217).

En algunas realizaciones, un activador soportado se encuentra en estado seco (es un sólido). En otras realizaciones, el activador soportado se encuentra en estado sustancialmente seco o en fase de lodo (v.g., un lodo de aceite mineral).

En otras realizaciones, se utilizan dos o más activadores soportados por separado, o alternativamente, se utilizan dos o más activadores diferentes sobre un sólo soporte.

En otras realizaciones, el material soporte, con preferencia material soporte parcial o totalmente deshidratado (v.g., sílice deshidratada a 200°C hasta 600°C), se pone en contacto con un compuesto de organoaluminio o alumoxano. En una realización en la que se utiliza un compuesto de organoaluminio, el activador se forma in situ sobre y en el interior del material soporte, como resultado de la reacción de, por ejemplo, trimetilaluminio y agua.

En otra realización, soportes que contienen bases de Lewis se hacen reaccionar con un activador ácido de Lewis para formar un compuesto ácido de Lewis unido al soporte (v.g., como se describe en la Patente U.S. 6.147.173).

Los grupos hidroxilo de la base de Lewis de la sílice son ilustrativos de óxidos metal/metaloide en los que tiene lugar este método de unión a un soporte.

5 Otras realizaciones de soportar de un activador se describen en la Patente U.S. No. 5.427.991, en la que se describen aniones no coordinantes soportados derivados de trisperfluorofenil-boro; la Patente U.S. No. 5.643.847 da a conocer la reacción de compuestos ácidos de Lewis del Grupo 13 con óxidos metálicos tales como sílice, e ilustra la reacción de trisperfluorofenil-boro con grupos silanol (los grupos hidroxilo de la sílice) dando como resultado aniones unidos capaces de protonar compuestos catalíticos organometálicos de metal de transición para formar cationes catalíticamente activos compensados por los aniones combinados; catalizadores ácidos de Lewis del Grupo IIIA inmovilizados adecuados para polimerizaciones carbocatiónicas se describen en la Patente U.S. No. 5.288.677; y James C.W. Chien, Jour. Poly. Sci.: PtA: Poly. Chem. Vol. 29, 1603-1607 (1991), describe la utilidad de metilalumoxano (MAO) en polimerización de olefinas reaccionado con sílice (SiO<sub>2</sub>) y metalocenos y describe una unión covalente del átomo de aluminio a la sílice a través de un átomo de oxígeno en los grupos hidroxilo de la superficie de la sílice.

15 En algunas realizaciones, se forma un activador soportado por preparación en un recipiente agitado, y controlado en temperatura y presión, de una solución del activador y un disolvente adecuado, seguido por adición del material soporte a temperaturas de 0°C a 100°C, puesta en contacto del soporte con la solución activadora durante hasta 24 horas, y utilización subsiguiente de una combinación de calor y presión para separar el disolvente a fin de producir un polvo que fluye libremente. Las temperaturas pueden variar desde 40 a 120°C y las presiones desde 5 psia a 20 psia (34,5 a 138 kPa). Un barrido con gas inerte puede utilizarse también para favorecer la eliminación del disolvente. Pueden utilizarse órdenes alternativos de adición, tales como la puesta en fase de lodo del material soporte en un disolvente apropiado seguido por adición del activador.

#### 25 Componentes de la Composición Catalítica Secados por Aspersión

En otras realizaciones, un soporte se combina con uno o más activadores y se seca por aspersión para formar un activador soportado. Por ejemplo, la sílice de combustión se combina con metil-alumoxano y se seca luego por aspersión para formar metil-alumoxano soportado. Preferiblemente, un soporte se combina con aluminóxano, se seca por aspersión y se introduce luego en aceite mineral para formar un lodo útil en algunas realizaciones de la invención.

35 En otras realizaciones, uno o más de los compuestos catalíticos descritos anteriormente se han combinado con uno o más materiales soporte opcionales y/o activador(es) opcional(es) y se secan por aspersión antes de combinarse con el diluyente del lodo.

En otras realizaciones, los compuestos catalíticos y/o los activadores se combinan con un material soporte tal como un material de carga particulado y se secan luego por aspersión, v.g., para formar un polvo que fluye libremente. El secado por aspersión puede realizarse por cualquier medio conocido en la técnica (v.g., como se describe en EP-A 0668295 B1, la Patente U.S. No. 5.674.695, y la Patente U.S. No. 5.672.669, que describen particularmente el secado por aspersión de catalizadores soportados). En general, es posible secar por aspersión los catalizadores poniendo el compuesto catalítico y el activador opcional en solución (permitiendo que el compuesto catalítico y el activador reaccionen, en caso deseado), añadiendo un material de carga tal como sílice o sílice de combustión, tal como Gasil™ o Cabosil™, y forzando a continuación la solución a altas presiones a través de una tobera. La solución puede aplicarse por aspersión sobre una superficie o pulverizarse de tal modo que las gotitas se sequen al aire. El método generalmente empleado consiste en dispersar la sílice en tolueno, agitar la solución del activador, y agitar finalmente la solución del compuesto catalítico. Concentraciones típicas del lodo son aproximadamente 5 a 8% en peso. Esta formulación puede sedimentarse como un lodo durante un periodo tan largo como 30 minutos con agitación moderada o sacudidas manuales para mantenerla en forma de suspensión antes del secado por aspersión. En una realización preferida, la composición del material secado es aproximadamente 40-50% en peso de activador (preferiblemente alumoxano), 50-60% de SiO<sub>2</sub> y aproximadamente 2% en peso de compuesto catalítico.

Para mezclas de compuestos catalíticos simples, los dos o más compuestos catalíticos pueden añadirse juntos en la ratio deseada en el último paso. En otra realización, son posibles procedimientos más complejos, tales como la adición de un primer compuesto catalítico a la mezcla activador/carga durante un tiempo de reacción especificado t, seguido por la adición de la solución del segundo compuesto catalítico, mezclada durante otro tiempo especificado x, después de lo cual la mezcla se aplica por co-aspersión. Por último, puede estar presente en la mezcla activador/carga otro aditivo, tal como 1-hexeno en aproximadamente 10% en volumen antes de la adición del primer compuesto catalítico metálico.

60 En otras realizaciones, se añaden aglomerantes a la mezcla. Éstos pueden añadirse como medio para mejorar la morfología de las partículas, es decir el estrechamiento de la distribución de tamaños de partícula, la menor porosidad de las partículas y para hacer posible la aplicación de una cantidad reducida de alumoxano, que actúa como el 'aglomerante'.

65

En otras realizaciones, una solución de un compuesto de metaloceno y un activador opcional puede combinarse con un compuesto catalítico diferente en lodo secado por aspersión e introducirse luego en un reactor.

5 Las partículas secadas por aspersión se alimentan generalmente al reactor de polimerización como un lodo en aceite mineral. Las concentraciones de sólidos en el aceite son aproximadamente 10 a 30% en peso, con preferencia 15 a 25% en peso. En algunas realizaciones, las partículas secadas por aspersión pueden tener un tamaño desde inferior a aproximadamente 10 micrómetros hasta aproximadamente 100 micrómetros, comparado con catalizadores soportados convencionales que tienen un tamaño aproximado de 50 micrómetros. En una realización preferida, el soporte tiene un tamaño medio de partícula de 1 a 50 micrómetros, con preferencia 10 a 40 micrómetros.

#### Composiciones de Catalizador

15 Típicamente, la composición de catalizador cuya actividad se controla de acuerdo con la invención comprende (o se produce por combinación de) al menos un componente catalítico en un lodo de componentes catalíticos y/o al menos un componente catalítico en una solución de componente catalítico. En esta memoria, "lodo" denota una suspensión de un sólido, en donde el sólido puede ser o no poroso, en un líquido. El lodo de componentes catalíticos y la solución de componente catalítico pueden combinarse para formar la composición de catalizador que se introduce luego en un reactor de polimerización.

#### Lodo de Componente Catalítico

20 En algunas realizaciones, el lodo utilizado para producir el catalizador o sistema catalítico (cuya actividad se controla de acuerdo con realizaciones típicas de la invención para producir un producto polímero bimodal) incluye un activador y un soporte, o un activador soportado. En otras realizaciones, el lodo es un lodo de componentes catalíticos que incluye al menos un compuesto catalítico además del activador y el soporte y/o el activador soportado. En algunas realizaciones, el compuesto catalítico en el lodo está soportado.

30 En otras realizaciones, el lodo incluye uno o más activadores y soportes y/o activadores soportados y/o uno o más compuestos catalíticos. Por ejemplo, el lodo puede incluir dos o más activadores (tales como un alumoxano soportado y un alumoxano modificado) y un compuesto catalítico, o el lodo puede incluir un activador soportado y más de un compuesto catalítico. Preferiblemente, el lodo comprende un activador soportado y dos compuestos catalíticos.

35 En otras realizaciones, el lodo comprende activador soportado y dos compuestos catalíticos diferentes, que pueden añadirse al lodo separadamente o en combinación.

40 En otra realización, el lodo, que contiene un alumoxano soportado, se pone en contacto con un compuesto catalítico, se deja reaccionar, y después de ello el lodo se pone en contacto con otro compuesto catalítico. En otra realización, el lodo que contiene un alumoxano soportado se pone en contacto con dos compuestos catalíticos al mismo tiempo, y se deja reaccionar.

45 En otras realizaciones, la ratio molar de metal en el activador a metal en el compuesto catalítico en el lodo es 1000:1 a 0,5:1, con preferencia 300:1 a 1:1, y más preferiblemente 150:1 a 1:1.

50 En otras realizaciones, el lodo contiene un material soporte que puede ser cualquier material soporte particulado inerte conocido en la técnica, con inclusión de, pero sin carácter limitante, sílice, sílice de combustión, alúmina, arcilla, talco u otros materiales soporte tales como se han descrito anteriormente. En una realización preferida, el lodo contiene un activador soportado, tal como los descritos anteriormente, con preferencia metil-alumoxano y/o metil-alumoxano modificado sobre un soporte de sílice.

55 El lodo de componentes catalíticos utilizado en algunas realizaciones de la invención se prepara por suspensión de los componentes del catalizador, con preferencia el soporte, el activador y compuestos catalíticos opcionales en un diluyente líquido. El diluyente líquido es típicamente un alcano que tiene de 3 a 60 átomos de carbono, teniendo preferiblemente de 5 a 20 átomos de carbono, con más preferencia un alcano ramificado, o una composición orgánica tal como aceite mineral o aceite de silicona. El diluyente empleado es preferiblemente líquido en las condiciones de polimerización, y relativamente inerte. La concentración de los componentes en el lodo se controla de tal manera que se alimenta al reactor una ratio deseada de compuesto(s) catalítico(s) a activador, y/o compuesto catalítico a compuesto catalítico.

60 Típicamente, el compuesto catalítico y el soporte y activador, o activador soportado, y el diluyente del lodo se dejan en contacto uno con otro durante un tiempo suficiente para que al menos el 50% de los compuestos catalíticos se depositen en o sobre el soporte, con preferencia al menos 70%, preferentemente al menos 75%, con preferencia al menos 80%, de modo más preferible al menos 90%, más preferentemente al menos 95%, y preferiblemente al menos 99%. En una realización, el lodo del componente catalítico se prepara antes de su utilización. Tiempos

- tolerados para la mezcladura son hasta 10 horas, típicamente hasta 6 horas, más típicamente 4 a 6 horas. En algunas realizaciones, se considera que un compuesto catalítico está dentro del soporte o sobre el mismo si la concentración del compuesto catalítico en la porción líquida del lodo se reduce a lo largo del tiempo después de añadir el compuesto catalítico al lodo. La concentración del compuesto catalítico en el diluyente líquido puede medirse por ejemplo por espectroscopia con plasma de acoplamiento inductivo (ICPS), o por espectroscopia ultravioleta (UV), después de estandarización con una curva de calibración preparada en el intervalo de concentración apropiado, como se conoce en la técnica. Así, por ejemplo, se considerará que se ha depositado 70% de un compuesto catalítico en o sobre un soporte si la concentración del compuesto catalítico en el líquido (sin inclusión del soporte) se reduce en un 70% con respecto a su concentración inicial.
- En una realización, los compuestos catalíticos pueden añadirse al lodo como una solución, lodo, o polvo. El lodo del componente catalítico se prepara antes de su utilización en el proceso de polimerización de la invención, o el lodo del componente catalítico se puede preparar en línea.
- En una realización, el lodo se prepara por combinación de los componentes catalíticos, tales como por ejemplo el catalizador o catalizador soportado y el soporte y el activador o activador soportado, en un solo paso. En otra realización, el lodo se prepara añadiendo primeramente un material soporte, seguido por adición de la combinación de un catalizador y un componente activador.
- En otra realización, el lodo comprende un activador soportado y al menos un compuesto catalítico donde el compuesto catalítico se combina con el lodo en forma de una solución. Un disolvente preferido es aceite mineral.
- En otra realización, alumoxano, con preferencia metil-alumoxano o metil-alumoxano modificado, se combina con un soporte tal como sílice calcinada o sílice de combustión para formar un activador soportado; el activador soportado se dispersa luego en un líquido, tal como aceite mineral desgasificado, y por último se añaden a la dispersión uno o más compuestos catalíticos y se mezclan para formar el lodo del componente catalítico. Los compuestos catalíticos se añaden preferiblemente a la dispersión como un sólido, polvo, solución o lodo, con preferencia un lodo de aceite mineral. Si se añade más de un compuesto catalítico a la dispersión, los compuestos catalíticos pueden añadirse secuencialmente, o todos al mismo tiempo.
- En otra realización, el compuesto catalítico se añade al lodo en forma de sólido o polvo. En una realización, se añade al lodo un compuesto catalítico que contiene Grupo 15 en forma de polvo o forma sólida. En otra realización, se añade al lodo  $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBz}_2$  y/o  $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHfBz}_2$  como un polvo.
- En una realización, el lodo de componentes catalíticos comprende aceite mineral y tiene una viscosidad de aproximadamente 130 a aproximadamente 2000 cP a 20°C, de modo más preferible aproximadamente 180 a aproximadamente 1500 cP a 20°C y de modo aún más preferible aproximadamente 200 a aproximadamente 800 cP a 20°C como se mide con un reómetro modelo Brookfield LVDV-III, alojado en una caja seca purgada con nitrógeno (de tal manera que la atmósfera está sustancialmente exenta de humedad y oxígeno, es decir que contiene menos de varias ppmv de cada uno). Los lodos de componentes catalíticos se fabrican en una caja seca purgada con nitrógeno, y se voltean en sus recipientes de vidrio cerrados hasta inmediatamente antes de la realización de las medidas de viscosidad, a fin de asegurar que los mismos están completamente suspendidos al comienzo de la prueba. La temperatura del viscosímetro se controla mediante un fluido de transmisión de calor circulante en un baño externo de temperatura en el interior del viscosímetro. El reómetro estaba provisto del husillo apropiado para el material de test como se especifica en la guía de aplicación de la unidad. Típicamente, se utilizaba un husillo SC4-34 o SC-4-25. El análisis de los datos se realizó utilizando el software Rheocalc V1.1, derechos de propiedad para 1995, Brookfield Engineering Laboratories, adquirido y utilizado preferiblemente con la unidad.
- En una realización, el lodo de componentes catalíticos comprende un activador soportado y uno o más, o una combinación, del o de los compuestos catalíticos descritos en las fórmulas I a IX anteriores.
- En otra realización, el lodo de componentes catalíticos comprende un activador soportado y uno o más o una combinación del o de los compuestos catalíticos del Grupo 15 representado(s) por la Fórmula I o II descritas anteriormente.
- En otra realización, el lodo de componentes catalíticos comprende un activador soportado y uno o más o una combinación del o de los compuestos ligando catalíticos representados por las Fórmulas III a VI descritas anteriormente.
- En otra realización, el lodo comprende activador soportado, uno o más compuestos catalíticos del Grupo 15 representados por las Fórmulas I o II descritas anteriormente, y el o los compuestos ligando catalíticos representados por las Fórmulas III a VI.
- En otra realización, el lodo comprende alumoxano soportado y  $[2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2]\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHMBz}_2$ , donde M es un metal del Grupo 4, cada Bz es independientemente un grupo bencilo, y Me es metilo.

5 En otra realización, el lodo comprende un alumoxano soportado, un compuesto catalítico del Grupo 15 y uno de los siguientes: bis(n-propilciclopentadienil)-MX<sub>2</sub>, (pentametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)MX<sub>2</sub>, bis(indenil)-MX<sub>2</sub>, o (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)MX<sub>2</sub>, donde M es circonio, hafnio o titanio y X es cloro, bromo, o flúor.

10 Para producir el catalizador o sistema catalítico (cuya actividad se controla de acuerdo con realizaciones típicas de la invención para producir un producto polímero bimodal), cualquiera de los lodos que contienen componentes catalíticos descritos puede combinarse con cualquiera de las soluciones que contienen componentes catalíticos descritas. Puede utilizarse más de un lodo que contiene componentes catalíticos.

#### Solución de Componentes Catalíticos

15 La solución de la composición de catalizador que puede utilizarse para producir una composición de catalizador (cuya actividad se controla de acuerdo con realizaciones típicas de la invención para producir un producto polímero bimodal) puede incluir al menos un compuesto catalítico, o un activador y al menos un compuesto catalítico.

20 En algunas realizaciones, la solución de componentes catalíticos utilizada en el método de inventiva se prepara por disolución de un compuesto catalítico y activadores opcionales en un disolvente líquido. El disolvente líquido es típicamente un alcano, tal como un alcano C<sub>5</sub> a C<sub>30</sub>, con preferencia un alcano C<sub>5</sub> a C<sub>10</sub>. Pueden utilizarse también alcanos cíclicos tales como ciclohexano y compuestos aromáticos tales como tolueno. Adicionalmente, puede utilizarse como disolvente aceite mineral. La solución empleada debería ser líquida en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. En una realización, el líquido utilizado en la solución de compuestos catalíticos es diferente del diluyente utilizado en el lodo de componentes catalíticos. En otras realizaciones, el líquido utilizado en la solución de compuestos catalíticos es el mismo que el diluyente utilizado en la solución de componentes catalíticos.

30 En algunas realizaciones, la ratio de metal en el activador a metal en el compuesto catalítico en la solución es 1000:1 a 0,5:1, con preferencia 300:1 a 1:1, y con más preferencia 150:1 a 1:1.

35 En algunas realizaciones, el activador y el compuesto catalítico están presentes en la solución en una proporción hasta aproximadamente 90% en peso, con preferencia hasta aproximadamente 50% en peso, con más preferencia hasta aproximadamente 20% en peso, más preferentemente hasta aproximadamente 10% en peso, de modo más preferible hasta aproximadamente 5% en peso, con más preferencia hasta menos de 1% en peso, con más preferencia entre 100 ppm y 1% en peso basado en el peso del disolvente y el activador o compuesto catalítico.

En algunas realizaciones, la solución del componente catalítico comprende uno cualquiera de los compuestos catalíticos descritos en las Fórmulas I a IX anteriores.

40 En otras realizaciones, la solución del componente catalítico comprende un compuesto catalítico del Grupo 15 representado por las Fórmulas I o II descritas anteriormente.

45 En otras realizaciones, la solución del componente catalítico comprende un compuesto catalítico ligando representado por las Fórmulas III a VI descritas anteriormente.

50 En algunas realizaciones, la solución comprende bis(n-propil-ciclopentadienil)-MX<sub>2</sub>, (pentametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)MX<sub>2</sub>, bis(indenil)-MX<sub>2</sub>, (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)MX<sub>2</sub>, donde M es un metal del Grupo 4, con preferencia circonio, hafnio o titanio, y X es cloro, bromo, o flúor.

#### 50 Composiciones Catalíticas

55 Para producir una composición de catalizador (cuya actividad se controla de acuerdo con realizaciones típicas de la invención para producir un producto polímero bimodal), una o más de las soluciones que contienen componentes catalíticos descritas en esta memoria puede combinarse con uno o más de los lodos que contienen componentes catalíticos. Generalmente, el lodo de componentes catalíticos y la solución de componentes catalíticos se mezclan en el proceso de la invención para formar la composición de catalizador final, que se introduce luego en un reactor de polimerización y se combina con una o más olefinas. Puede utilizarse más de una solución que contenga componentes catalíticos.

60 En una realización, el lodo contiene al menos un soporte y al menos un activador, con preferencia un activador soportado, y la solución contiene al menos un compuesto catalítico. En otra realización, el lodo de componentes catalíticos contiene un soporte, y un activador y/o un activador soportado, y la solución del componente catalítico contiene al menos un compuesto catalítico y al menos un activador.

En una realización, el lodo contiene al menos un soporte y al menos un activador, con preferencia un activador soportado, y la solución contiene uno o más compuestos catalíticos y/o uno o más compuestos activadores.

5 En otras realizaciones, el lodo de componentes catalíticos contiene más de un soporte, activador y/o activador soportado, y la solución de componentes catalíticos contiene al menos un compuesto catalítico y/o al menos un activador.

10 En otras realizaciones, el lodo de componentes catalíticos contiene un soporte, un activador y/o un activador soportado, y contiene también un compuesto catalítico y/o un compuesto catalítico soportado, y la solución de componentes catalíticos contiene uno o más compuestos catalíticos, y/o al menos un activador.

15 En otras realizaciones, el lodo de componentes catalíticos contiene más de un soporte, activador y/o activador soportado, y más de un compuesto catalítico y/o compuesto catalítico soportado, y la solución de componentes catalíticos contiene al menos un compuesto catalítico y/o al menos un activador.

20 En una realización, la composición de catalizador, formada por combinación del lodo de componentes catalíticos y la solución de componentes catalíticos, tiene una viscosidad de aproximadamente 130 a aproximadamente 2000 cP a 20°C, de modo más preferible aproximadamente 180 a aproximadamente 1500 cP a 20°C, y de modo aún más preferible aproximadamente 200 a aproximadamente 800 cP a 20°C.

25 En otra realización, la solución de componentes catalíticos comprende hasta 80% en peso, con preferencia hasta 50% en peso, con más preferencia hasta 20% en peso, con más preferencia hasta 15% en peso, de modo más preferible entre 1 y 10% en peso, con más preferencia 3 a 8% en peso de la combinación de la solución de componentes catalíticos, y el lodo de componentes catalíticos, basado en el peso de la solución y el lodo. En otra realización preferida, la solución de componentes catalíticos comprende aceite mineral y comprende hasta 90% en peso, con preferencia hasta 80% en peso, con más preferencia entre 1 y 50% en peso, y de modo más preferible 1 a 20% en peso de la combinación de la solución de componentes catalíticos y el lodo de componentes catalíticos, basado en el peso de la solución y el lodo.

30 En algunas realizaciones, el lodo de componentes catalíticos (o composición de catalizador) se alimenta al reactor de polimerización utilizando un alimentador de lodo (v.g., un alimentador de lodo descrito en la Patente U.S. 5.674.795).

35 En una realización, la solución de componentes catalíticos, que comprende un compuesto catalítico, se pone en contacto con el lodo de componentes catalíticos de tal modo que al menos 50% del compuesto catalítico contenido originalmente en la solución de componentes catalíticos se deposita en o sobre el soporte, con preferencia al menos 60%, con más preferencia al menos 75%, con más preferencia al menos 80%, con más preferencia al menos 90%, con más preferencia al menos 95% y con más preferencia aún al menos 99%.0

40 En otra realización, la solución de componentes catalíticos que comprende un compuesto catalítico de metaloceno, se pone en contacto con un lodo de componentes catalíticos que comprende un soporte y un activador, con preferencia un activador soportado, para formar una composición de catalizador inmovilizada. Después del contacto, la totalidad o sustancialmente la totalidad, con preferencia al menos 50%, con preferencia al menos 70%, con más preferencia al menos 75%, con más preferencia al menos 80%, de modo más preferible al menos 90%, con más preferencia aún al menos 95%, y preferiblemente al menos 99% del compuesto catalítico procedente de la solución de componentes catalíticos se deposita en o sobre el soporte contenido inicialmente en el lodo de componentes catalíticos. En una realización, se considerará que un compuesto catalítico está dentro de o sobre el soporte si la concentración del compuesto catalítico en la porción líquida de la combinación se reduce a lo largo del tiempo después de añadir el compuesto catalítico desde la solución.

50 En otra realización, el activador soportado se encuentra en un aceite mineral que se pone luego en contacto con una solución catalítica de metaloceno antes de introducir la composición de catalizador en el reactor, con preferencia donde el contacto tiene lugar en línea.

55 En otra realización, el sistema de la composición de catalizador o los componentes del mismo puede(n) ponerse en contacto con una sal carboxilato metálico como se describe en la publicación PCT WO 00/02930 y WO 00/02931.

60 En otra realización, la solución comprende un compuesto catalítico y el lodo comprende un activador soportado, tal como alumoxano soportado, y dos o más compuestos catalíticos, que pueden ser iguales o diferentes con respecto al compuesto catalítico existente en la solución. Los dos compuestos catalíticos pueden añadirse al lodo antes o después del activador soportado. En una realización preferida, el activador soportado se añade al diluyente líquido primeramente para formar un lodo, a continuación se añade al lodo un compuesto catalítico, y después de ello se añade al lodo otro compuesto catalítico. El segundo catalizador se añade preferiblemente después que el primer compuesto catalítico y el activador soportado se han puesto en contacto durante al menos 1 minuto, con preferencia

al menos 15 minutos, con más preferencia al menos 30 minutos, con mayor preferencia al menos 60 minutos, con mayor preferencia aún al menos 120 minutos, y más preferiblemente al menos 360 minutos.

5 En otra realización, se añaden dos compuestos catalíticos al lodo al mismo tiempo, en la misma o diferentes soluciones. En otra realización, se pone en contacto un compuesto catalítico con un activador soportado antes de introducir el mismo en el lodo. En una realización preferida, el activador no soportado es un alumoxano modificado o no modificado, tal como metil-alumoxano.

10 En otra realización, se añade un compuesto catalítico a la solución o el lodo en sus partes constituyentes de compuesto metálico y ligandos. Por ejemplo, grupos ciclopentadienilo tales como ciclopentadieno sustituido o no sustituido, indeno, grupos fluoreno y compuestos metálicos tales como tetrahaluro de circonio pueden añadirse al lodo o a la solución o a ambos y dejarse reaccionar en ellos. Análogamente, pueden añadirse también compuestos metálicos y/o ligandos a la solución y/o al lodo que contiene ya compuestos catalíticos. Los compuestos metálicos y los ligandos pueden ser iguales o diferentes de los componentes del compuesto catalítico en la solución o el lodo.

15 En otra realización, pueden añadirse ligandos y/o compuestos metálicos tanto a la solución como al lodo.

20 En otra realización, la composición de catalizador comprende un compuesto catalítico de "bisamida" (es decir, un compuesto del Grupo 4 de bis(arilamido) puenteado descrito por D.H. McConville, et al., en Organometallics 1195, 14, 5478-5480, o un compuesto catalítico de bis(amido) puenteado descrito en WO 96/27439) combinado con un activador, secado por aspersión a un estado de polvo, y combinado luego con aceite mineral para formar un lodo. Esta combinación puede combinarse luego con diversas soluciones de componentes catalíticos para formar un sistema catalítico múltiple particularmente eficaz. Compuestos catalíticos preferidos incluyen los descritos anteriormente como catalizadores de metaloceno. En otra realización preferida, el lodo comprende un activador soportado, y la solución comprende un compuesto catalítico. Los compuestos catalíticos pueden seleccionarse de

25 diversos compuestos catalíticos descritos anteriormente, con inclusión de metalocenos.

30 En otra realización, el lodo de componentes catalíticos comprende  $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBz}_2$  o  $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHHfBz}_2$ , donde cada Bz es independientemente un grupo bencilo, Me es metilo, y la solución comprende bis(n-propilciclopentadienil)-MX<sub>2</sub>, (pentametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)MX<sub>2</sub>, bis(indenil)-MX<sub>2</sub>, o (tetrametilciclopentadienil) (n-propilciclopentadienil) MX<sub>2</sub>, donde M es circonio, hafnio o titanio y X es cloro, bromo, o flúor.

35 En otra realización, la solución de componentes catalíticos comprende  $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBz}_2$  o  $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHHfBz}_2$ , donde cada Bz es independientemente un grupo bencilo, Me es metilo, y el lodo comprende: 1) alumoxano soportado, y 2) bis(n-propilciclopentadienil)-MX<sub>2</sub>, pentametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)MX<sub>2</sub>, bis(indenil)-MX<sub>2</sub>, o (tetrametilciclopentadienil) (n-propilciclopentadienil) MX<sub>2</sub>, donde M es circonio, hafnio o titanio y X es cloro, bromo o flúor.

40 En otra realización, el lodo de componentes catalíticos comprende 1) un alumoxano soportado, 2) bis(n-propilciclopentadienil)-MX<sub>2</sub>, (pentametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)MX<sub>2</sub>, bis(indenil)-MX<sub>2</sub>, o (tetrametilciclopentadienil) (n-propilciclopentadienil) MX<sub>2</sub>, donde M es circonio, hafnio o titanio y X es cloro, bromo o flúor, y 3)  $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBz}_2$  o  $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHHfBz}_2$ , y la solución comprende un compuesto de metaloceno.

45 En otra realización, el lodo de componentes catalíticos comprende aceite mineral y un compuesto catalítico secado por aspersión. En otra realización, el compuesto catalítico secado por aspersión es un compuesto metálico que contiene Grupo 15. En una realización preferida, el compuesto catalítico secado por aspersión comprende  $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBz}_2$ .

50 En otra realización, el compuesto catalítico y el activador soportado pueden combinarse antes de su combinación con el diluyente del lodo o después.

55 En otra realización, la solución de componentes catalíticos comprende un compuesto catalítico de bis-(indenil-circonio) dicloruro, bis(n-propil-ciclopentadienil)-circonio-dicloruro, (pentametilciclopentadienil) (n-propilciclopentadienil)circonio-dicloruro, (tetrametilciclopentadienil) (n-propilciclopentadienil)circonio-dicloruro, o una mixtura de los mismos.

60 En otra realización, un primer compuesto catalítico se combina con un activador soportado en el lodo, y un segundo compuesto catalítico y un activador se combinan en la solución y después de ello se mezclan ambos en línea. En otra realización, uno de los activadores es un alumoxano y el otro activador es un activador basado en boro.

65 En otra realización, el lodo de componentes catalíticos comprende aceite mineral,  $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBz}_2$  secado por aspersión, y la solución comprende bis(n-propil-ciclopentadienil)-circonio-dicloruro.

5 En una realización, el lodo de componentes catalíticos comprende activador soportado y un compuesto catalítico, y la solución comprende un compuesto catalítico diferente de algún modo del compuesto catalítico en el lodo. Por ejemplo, el compuesto catalítico en el lodo podría ser un compuesto representado por la Fórmula I o II anteriormente descrita, mientras que el compuesto catalítico de la solución podría ser un compuesto catalítico descrito por las Fórmulas III, IV, V, VI o VII, o viceversa.

10 En algunas realizaciones para producción de un producto polímero bimodal, la composición de catalizador incluye un primer compuesto catalítico mezclado con un activador en el lodo, al cual se añade (en línea) una solución de un compuesto catalítico diferente que es susceptible de ser activado por el mismo activador. Dado que los dos compuestos catalíticos se introducen en la línea de alimentación independientemente, es más fácil controlar la cantidad de las fracciones LMW y HMW del producto bimodal, suponiendo que cada catalizador produce al menos una fracción (especie) de polímero.

15 En realizaciones preferidas para producción de un producto polímero bimodal, se combinan un compuesto catalítico que contiene metal del Grupo 15 y un compuesto catalítico de metaloceno (v.g., con alumoxano soportado), y la actividad de la composición de catalizador resultante se controla de acuerdo con la invención. Típicamente, los dos compuestos catalíticos se combinan en un lodo con el alumoxano soportado y el lodo se combina con una solución de ajuste de uno o el otro de los dos compuestos catalíticos.

20 En otras realizaciones para producción de un producto polímero bimodal, se combinan  $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHHfBz}_2$ , y bis(n-propil-ciclopentadienil)-circonio-dicloruro, donde "Bz" denota bencilo, (v.g., con metil-alumoxano soportado) para formar un sistema catalítico bimodal, y la actividad del sistema catalítico resultante se controla de acuerdo con la invención. Típicamente los dos compuestos catalíticos se combinan en un lodo con el alumoxano soportado, y el lodo se combina con una solución de ajuste que comprende uno o el otro de los dos compuestos catalíticos. El producto formado en el reactor se regula variando la cantidad de solución de ajuste combinada con el lodo en línea (es decir, se ajusta la mezcla). En una realización, esta combinación de catalizador se utiliza luego para polimerizar olefina(s), preferiblemente etileno, a una temperatura de polimerización de 80 a 110°C.

30 En algunas realizaciones, la concentración del lodo de componentes catalíticos se mantiene por encima de 0 a 90% en peso de sólidos, con más preferencia 1 a 50% en peso, de modo más preferible 5 a 40% en peso, aún más preferiblemente 10 a 30% en peso, basado en el peso del lodo. En otra realización preferida, el activador está presente en el soporte en una cantidad comprendida entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 7 mmol/g, con preferencia aproximadamente 2 a aproximadamente 6 mmol/g, con más preferencia entre aproximadamente 4 y aproximadamente 5 mmol/g. En otra realización preferida, la cantidad total de compuesto catalítico presente en el soporte, con preferencia un activador soportado, es aproximadamente 1 a aproximadamente 40  $\mu\text{mol/g}$ , con preferencia aproximadamente 10 a aproximadamente 38  $\mu\text{mol/g}$ , y más preferiblemente 30 a 36  $\mu\text{mol/g}$ .

40 En una realización, la ratio molar final (es decir después de la combinación de la solución y el lodo) del metal de los compuestos catalíticos y el metal del activador está comprendida en el intervalo que va desde aproximadamente 1000:1 a aproximadamente 0,5:1, con preferencia desde aproximadamente 300:1 a aproximadamente 1:1, con más preferencia desde aproximadamente 150:1 a aproximadamente 1:1; para boranos, boratos, aluminatos, etc., la ratio es con preferencia aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1, y para compuestos de alquil-aluminio (tales como cloruro de dietilaluminio combinado con agua) la ratio es con preferencia aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 10:1.

50 En una realización, el compuesto catalítico utilizado en el lodo no es soluble en el disolvente utilizado en la solución. Por "no soluble" se entiende que no más de 5% en peso del material se disuelve en el disolvente a 20°C y menos de 3 minutos de agitación, con preferencia no más de 1% en peso, con más preferencia no más de 0,1% en peso, con mayor preferencia no más de 0,01% en peso. En una realización preferida, el compuesto catalítico utilizado en el lodo es al menos sólo ligeramente soluble en un hidrocarburo aromático. En una realización preferida, el compuesto catalítico utilizado en el lodo no es soluble en aceite mineral, disolvente aromático o hidrocarburo alifático (v.g., pentano o heptano).

55 Suministro de las Composiciones Catalíticas

60 En una clase de realizaciones del método de inventiva, un lodo de componentes catalíticos se combina con y/o se hace reaccionar con una solución de componentes catalíticos para formar una composición de catalizador en línea. La composición de catalizador resultante se introduce luego en un reactor de polimerización y la actividad de la composición de catalizador se controla de acuerdo con la invención. Típicamente, la composición de catalizador se introduce en el reactor utilizando un sistema de alimentación de catalizador que incluye una vasija de contención del lodo de componentes catalíticos, una vasija de contención de la solución de componentes catalíticos, y un alimentador de lodo.

A continuación se describen realizaciones de esta clase con referencia a la Figura 1. Durante la operación del sistema de Fig. 1, se dispone en la vasija A un lodo de componentes catalíticos (v.g., un lodo de aceite mineral que incluye al menos un soporte y al menos un activador, con preferencia al menos un activador soportado, y opcionalmente al menos un compuesto catalítico). En una realización preferida, la vasija A es un tanque de contención agitado diseñado para mantener la concentración de sólidos uniforme. La solución de componentes catalíticos se prepara por mezcla de un disolvente y al menos un compuesto catalítico y/o activador, y la solución se pone en la vasija C. El lodo de componentes catalíticos se combina luego en línea con la solución de componentes catalíticos para formar una composición de catalizador final. Un agente de formación de núcleos, tal como sílice, alúmina, sílice de combustión o cualquier otra materia particulada (B) puede añadirse al lodo y/o a la solución en línea o en la vasija A o C. Análogamente, pueden añadirse en línea activadores o compuestos catalíticos adicionales. El lodo de componentes catalíticos y la solución se mezclan preferiblemente en línea en algún punto (E) durante cierto periodo de tiempo. Por ejemplo, la solución y el lodo pueden mezclarse utilizando un mezclador estático o una vasija de agitación. La mezcladura del lodo de componentes catalíticos y la solución de componentes catalíticos deberían mantenerse durante un tiempo suficientemente largo para hacer posible que el compuesto catalítico contenido en la solución de componentes catalíticos se disperse en el lodo de componentes catalíticos a fin de que el componente catalítico, originalmente en la solución, migre al activador soportado presente originalmente en el lodo. La composición se convierte con ello en una dispersión uniforme de compuestos catalíticos en el activador soportado formando la composición de catalizador. El periodo de tiempo durante el cual se mantienen en contacto el lodo y la solución es por lo general hasta aproximadamente 120 minutos, con preferencia aproximadamente 1 a aproximadamente 60 minutos, y de modo más preferible aproximadamente 3 ó 4 minutos hasta aproximadamente 40 minutos.

En otra realización, al menos uno de un aluminio-alquilo, un aluminio-alquilo etoxilado, un alumoxano, un agente antiestático, y un activador de borato (v.g., un alquil-aluminio C<sub>1</sub> a C<sub>15</sub> (por ejemplo tri-isobutilaluminio, trimetil-aluminio o análogos), un alquil-aluminio C<sub>1</sub> a C<sub>15</sub> etoxilado o metil-alumoxano, etil-alumoxano, isobutilalumoxano, y/o alumoxano modificado) se añade a una mixtura de lodo catalítico y solución catalítica en línea. La corriente ("F" en Fig. 1) de alquilo(s), agentes antiestáticos, activador(es) de borato y/o alumoxano(s) puede añadirse directamente a la combinación de la solución y el lodo, o se puede añadir por medio de una corriente ("G" en Fig. 1) de al menos un agente de condensación inducida ("ICA"). La corriente G puede ser o incluir isopentano, hexano, heptano, y/u octano u otro alcano, u otro ICA (en algunas aplicaciones se prefieren isopentano y/o hexano). Preferiblemente, los alquilos, agentes antiestáticos, activadores de borato y/o alumoxanos adicionales están presentes en una proporción de hasta aproximadamente 500 ppm, de modo más preferible aproximadamente 1 a aproximadamente 300 ppm, de modo más preferible a 10 hasta aproximadamente 300 ppm, con más preferencia a aproximadamente 10 hasta aproximadamente 100 ppm. La corriente de ICA (G) se añade típicamente a la mixtura del lodo de catalizador y la solución de catalizador a una tasa de aproximadamente 0,5 lb/h (0,23 kg/h) a aproximadamente 60 lb/h (27 kg/h). La tasa de alimentación de ICA se controla preferiblemente de acuerdo con la invención. El ICA (y opcionalmente también cualesquiera agentes antiestáticos a añadir) pueden añadirse de modo alternativo directamente al reactor o a la línea de reciclo, sin ponerse en contacto con el catalizador antes de la entrada en el reactor.

Una corriente de gas portador H (v.g., nitrógeno, argón, etano, o propano, u otro gas) puede añadirse también en línea a la mixtura de lodo de catalizador y solución. Típicamente, el gas portador se añade a la tasa de aproximadamente 1 lb/h a aproximadamente 100 lb/h (0,45 a 45 kg/h), con preferencia aproximadamente 1 a aproximadamente 50 lb/h (0,45 a 23 kg/h), de modo más preferible aproximadamente 1 a aproximadamente 25 lb/h (0,45 a 11 kg/h).

Opcionalmente, se introduce una corriente líquida de portador en una combinación de solución de catalizador y lodo que se mueve en dirección descendente. La mixtura de la solución, el lodo y la corriente líquida del portador puede pasar a través de un mezclador o longitud de tubo opcional para su mezcladura antes de ponerse en contacto con una corriente de portador gaseosa.

Opcionalmente, una corriente ("J" en Fig. 1) de hexeno (u otra alfa-olefina o diolefina) se añade en línea a la mixtura de lodo de catalizador y solución.

La mixtura lodo de catalizador/solución (con cualquier otra sustancia añadida en línea a ella) se hace pasar preferiblemente a través de un tubo de inyección (O) al reactor Q. En algunas realizaciones, el tubo de inyección O convierte en un aerosol la mixtura lodo/solución. En algunas realizaciones preferidas, el tubo de inyección O tiene un diámetro de aproximadamente 1/16 pulgadas a aproximadamente 1/2 pulgada (0,16 cm a 1,27 cm), con preferencia aproximadamente 3/16 pulgadas a aproximadamente 3/8 pulgadas (0,5 cm a 0,9 cm), y más preferiblemente ¼ pulgadas a aproximadamente 3/8 pulgadas (0,6 cm a 0,9 cm).

En algunas implementaciones, se introducen en el reactor Q gas de ciclo (llamado también gas de reciclo) y monómero gaseoso (v.g., etileno gaseoso) a través del tubo de soporte S. Al menos un agente de formación de núcleos K (v.g., sílice de combustión) puede añadirse directamente al reactor Q.

En algunas implementaciones, el reactor Q es un reactor en fase gaseosa de lecho fluidizado y se utiliza un plenum para crear una zona pobre en partículas en el reactor Q (v.g., como se describe en la Patente U.S. No. 5.693.727) durante la polimerización. El plenum puede tener una, dos, o más toberas de inyección.

- 5 En algunas implementaciones en las cuales el reactor Q es un reactor de fase gaseosa, y se utiliza en el reactor un catalizador de metalloceno u otro catalizador similar, se añade al menos uno de oxígeno y fluorobenceno al reactor directamente o al gas de reciclo para afectar a la velocidad de polimerización. Así, cuando se utiliza un catalizador de metalloceno (que es sensible a oxígeno o fluorobenceno) en combinación con otro catalizador (que no es sensible al oxígeno) en un reactor de fase gaseosa, puede utilizarse oxígeno para modificar la velocidad de polimerización del metalloceno con relación a la velocidad de polimerización del otro catalizador. Un ejemplo de una combinación de catalizadores de este tipo es bis(n-propil-ciclopentadienil)-circonio-dicloruro y [(2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NHfBz<sub>2</sub>, donde Me es metilo, o bis(indenil) circonio dicloruro y [(2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NHfBz<sub>2</sub>, donde Me es metilo. Por ejemplo, si la concentración de oxígeno en la alimentación de nitrógeno se altera desde 0,1 ppm a 0,5 ppm, se producirá significativamente menos polímero a partir del ZrCl<sub>2</sub>-bisindenilo, y aumentará la cantidad relativa de polímero producida a partir del [(2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NHfBz<sub>2</sub>. WO /09328 da a conocer la adición de agua y/o dióxido de carbono a reactores de polimerización en fase gaseosa.

- En otra implementación del sistema de la Figura 1, un lodo que comprende aceite mineral, al menos un compuesto catalítico, un soporte y un activador se mezcla en y/o se introduce desde la vasija A. Una solución de componentes del catalizador que comprende un disolvente, tal como tolueno, hexano, aceite mineral o tetrahidrofurano, y un compuesto catalítico y/o un activador se mezcla en y/o se introduce desde la vasija C. Puede añadirse en línea un agente de formación de núcleos (B) y (K), tal como sílice de combustión, en una o más posiciones y puede estar húmedo o seco. El lodo y la solución se combinan y se mezclan típicamente en la localización E. Alquilos ligeros opcionales (F), tales como triisobutil-aluminio, un alumoxano, metilalumoxano modificado y/o trimetil-aluminio, pueden añadirse directamente en línea a la combinación por la vía de una alimentación de ICA G (el ICA puede ser isopentano). Pueden añadirse también en línea nitrógeno H y/u olefina (v.g., hexeno) J. La combinación se inyecta luego a través del tubo de inyección O (v.g., que tiene 1/8 pulgadas (0,3 cm) de diámetro) en el reactor de fase gaseosa Q. El tubo de inyección O puede estar soportado dentro de un tubo de soporte mayor S (que puede tener 1 pulgada, o 2,54 cm de diámetro). Puede añadirse oxígeno directamente al reactor Q o a la corriente de gas de reciclo P para alterar la actividad de uno o más catalizadores. El flujo de gas R (v.g., un flujo de monómero, gas de reciclo, y/o alcano) entra en el reactor Q por el tubo de soporte S.

- En una implementación, la formación de bolas de catalizador y/o el ensuciamiento general de las toberas se reducen alimentando primeramente una corriente (G) de portador isopentano en la combinación de la solución y el lodo, de tal modo que la combinación de solución, lodo, e isopentano fluye después de ello verticalmente al reactor utilizando un barrido de nitrógeno (H) para dispersar la mixtura isopentano/lodo en el reactor.

- Típicamente, el tubo de inyección de catalizador O pasa al reactor Q a través de una empaquetadura Chevron comprimida y se extiende en el lecho fluido una distancia de aproximadamente 0,1 pulgada a 10 pies (0,25 cm a 3,1 m), con preferencia aproximadamente 1 pulgada a 6 pies (2,5 cm a 1,8 m), y de modo más preferible aproximadamente 2 pulgadas a 5 pies (5 cm a 1,5 m). Típicamente, la profundidad de inserción depende del diámetro del reactor y típicamente se extiende en aproximadamente 1/20 a 1/2 del diámetro del reactor, con preferencia aproximadamente 1/10 a 1/2 y de modo más preferible aproximadamente 1/5 a 1/3 del diámetro del reactor. El extremo de tubo puede cortarse perpendicularmente al eje para crear un cono o punta de tobera con un ángulo comprendido entre 0 y 90 grados, comprendido con preferencia entre aproximadamente 10 y 80 grados. El borde del orificio puede transformarse en un filo de cuchilla nueva. El tubo puede posicionarse para reducir la adhesión de la resina o recubrirse con un compuesto antiensuciamiento o antiestático. El tubo puede cortarse también diagonalmente en un ángulo simple que va desde aproximadamente 0 a 80 grados de la línea axial del tubo, con preferencia aproximadamente 0 a 60 grados. La abertura del tubo puede ser la misma que el orificio del tubo o aumentarse o reducirse para crear una tobera, con caída de presión y geometría suficientes para proporcionar un spray dispersado de un lodo y/o polvo de solución en el reactor, con preferencia dentro del lecho fluido.

- El tubo de inyección O está soportado opcionalmente en el interior de una estructura dentro del lecho fluido para proporcionar integridad estructural. Este tubo de soporte es típicamente un tubo de paredes gruesas con un diámetro interior que va desde aproximadamente 1/4 de pulgada a aproximadamente 5 pulgadas (0,64 cm a 12,7 cm), con preferencia aproximadamente 1/2 pulgada a aproximadamente 3 pulgadas (1,3 cm a 7,6 cm), y con más preferencia aproximadamente 3/4 de pulgada a aproximadamente 2 pulgadas (1,9 cm a 5 cm). El tubo de soporte se extiende preferiblemente a través de la pared del reactor hasta aproximadamente la longitud del tubo de inyección, permitiendo que el tubo de inyección termine justamente dentro del extremo de tubo de soporte o se extienda más allá del mismo hasta aproximadamente 10 pulgadas (25,4 cm). Con preferencia, el tubo de inyección se extiende aproximadamente 0,5 a 5 pulgadas (1,3 cm a 12,7 cm) más allá del extremo del tubo de soporte, y con más preferencia aproximadamente 1 a 3 pulgadas (2,5 cm a 7,6 cm). El extremo del tubo de soporte en el reactor puede estar cortado de forma plana y perpendicular al eje del tubo o, con preferencia, puede estar ahusado en un ángulo

que va desde aproximadamente 10 a 80 grados. El extremo del tubo de soporte puede estar pulimentado o recubierto con un material antiestático o antiensuciamiento.

5 Un flujo de purga (R) de fluido (v.g., monómero nuevo, etileno, hexano, isopentano, gas de reciclo, u otro gas) se introduce preferiblemente desde fuera del reactor hacia abajo del tubo de soporte S para favorecer la dispersión de la composición de catalizador permitiendo la producción de partículas granulares de resina de morfología satisfactoria con aglomeración reducida y un APS (tamaño medio de partícula) en el intervalo de aproximadamente 0,005 a 0,10 pulgadas (0,01 cm a 0,3 cm). El flujo de purga de fluido ayuda a minimizar el ensuciamiento del extremo del tubo de inyección del catalizador y los tubos de soporte. El fluido introducido en el tubo de soporte puede comprender hidrógeno; olefinas o diolefinas, con inclusión pero sin carácter limitante de alfa-olefinas C<sub>2</sub> a C<sub>40</sub> y diolefinas C<sub>2</sub> a C<sub>40</sub>, etileno, propileno, buteno, hexeno, octeno, norborneno, penteno, hexadieno, pentadieno, isobutileno, octadieno, ciclopentadieno, utilizándose el comonómero en la reacción de polimerización, hidrógeno; alcanos, tales como alcanos C<sub>1</sub> a C<sub>40</sub>, con inclusión pero sin carácter limitante de isopentano, hexano, etano, propano, butano, y análogos; aceite mineral, gas de ciclo con o sin líquidos condensados; o cualquier combinación de los mismos. Preferiblemente, el flujo del tubo de soporte es etileno o propileno de nuevo aporte que pueden estar calentados. Adicionalmente, un alcano, tal como por ejemplo isopentano o hexano, puede incluirse en el flujo a un nivel comprendido entre aproximadamente 0,001% en peso hasta aproximadamente 50% del flujo. El alcano puede estar dispersado en el flujo y puede existir como gotitas de líquido dispersadas o vaporizarse a la salida del tubo de soporte. La presencia de líquido puede reducir el ensuciamiento en la salida.

10 La tasa de flujo de fluido en el tubo de soporte está comprendida entre aproximadamente 5 y 10.000 pph (2,27 a 4.540 kg/h) y depende en cierto grado del tamaño del reactor. La velocidad lineal del fluido en el tubo de soporte varía desde aproximadamente 10 a 500 pies/s (11 a 549 km/h), con preferencia aproximadamente 20 a 300 pies/s (22 a 329 km/h) y con más preferencia aproximadamente 30 a 200 pies/s (33 a 219 km/h).

15 Alternativamente, la salida del tubo de soporte puede estar diseñada como una tobera en el extremo para formar un chorro o dispersión de gas a fin de favorecer la distribución de la composición de catalizador. En una realización, el diámetro interior del tubo de soporte se reduce gradualmente en aproximadamente 3 a 80% en el extremo, con preferencia aproximadamente 5 a 50% en un ahusamiento para crear una tobera a fin de acelerar y/o dispersar el flujo de fluido. La inserción del tubo de inyección no se ve afectada por el ahusamiento interno del tubo de soporte.

20 En algunas implementaciones del sistema de Fig. 1, el tiempo de contacto del lodo catalítico y la solución se modifica para ajustar o controlar la formación del complejo catalítico activo.

25 En algunas implementaciones, la temperatura de contacto del lodo y la solución está comprendida en el intervalo que va desde 0°C a aproximadamente 80°C, con preferencia desde aproximadamente 0°C a aproximadamente 60°C, con más preferencia desde aproximadamente 10°C a aproximadamente 50°C y con preferencia máxima desde aproximadamente 20°C a aproximadamente 40°C.

30 En algunas implementaciones, se introduce un sistema catalítico inmovilizado en presencia de un aceite mineral o un modificador de la superficie o una combinación de los mismos (v.g., como se describe en la publicación PCT WO 96/11960 y USSN 09/113261, presentada el 10 de julio de 1998). En otras implementaciones, un lodo o modificador de la superficie (T), que puede ser un estearato de aluminio en aceite mineral, se introduce en el reactor Q con la combinación del lodo y la solución. En otras implementaciones, un modificador de la superficie, que puede ser estearato de aluminio, se añade en la vasija de lodo A.

35 En otras implementaciones, uno o la totalidad de los catalizadores se combinan con hasta 6% en peso de un estearato metálico (preferiblemente un estearato de aluminio, con más preferencia diestearato de aluminio) o un agente antiestático basado en el peso del catalizador, cualquier soporte y el estearato o agente antiestático, con preferencia 2 a 3% en peso. En algunas implementaciones, una solución o lodo del estearato metálico o agente antiestático se alimenta al reactor. El estearato o agente antiestático puede combinarse con el lodo en la vasija A o con la solución en la vasija C o puede coalimentarse (R) con la combinación del lodo y la solución. En una implementación preferida, los compuestos catalíticos y/o activadores se combinan con aproximadamente 0,5 a aproximadamente 4% en peso de un agente antiestático, tal como una amina metoxilada, tal como Witco's Kemamine AS-990 de ICI Specialties, en Bloomington, Delaware.

40 En otras implementaciones, un sistema catalítico o componentes del mismo se combinan con benzilo, xilitol, Irganox™ 565, sorbitol o análogos y se alimentan luego al reactor. Estos agentes pueden combinarse con los compuestos catalíticos y/o activadores o pueden alimentarse al reactor en una solución con o sin el sistema catalítico o sus componentes. O bien, estos agentes pueden combinarse con el lodo en la vasija A o con la solución en la vasija C o pueden coalimentarse (R) con la combinación del lodo y la solución.

45 En otras realizaciones, pueden introducirse soluciones y lodos adicionales en el reactor durante la polimerización. Por ejemplo, en una realización, un lodo de componentes catalíticos se combina con dos o más soluciones catalíticas que incluyen el mismo o diferentes compuestos catalíticos y/o activadores. O bien, una solución catalítica

puede combinarse con dos o más lodos de componentes catalíticos, cada uno de los cuales tiene el mismo o diferentes soportes, y el mismo o diferentes compuestos catalíticos y/o activadores. Análogamente, otra realización utiliza dos o más lodos de componentes catalíticos combinados con dos o más soluciones catalíticas, con preferencia en línea, donde los lodos comprenden cada uno el mismo o diferentes soportes y pueden comprender el mismo o diferentes compuestos catalíticos y/o activadores. Por ejemplo, el lodo puede contener un activador soportado y dos compuestos catalíticos diferentes, y dos soluciones, cada una de las cuales contiene uno de los catalizadores en el lodo, se combinan cada una independientemente en línea con el lodo.

## 10 Proceso de Polimerización

El control de la actividad de una composición de catalizador de acuerdo con la invención puede realizarse durante cualquiera de una diversidad de reacciones de polimerización en fase gaseosa, procediendo a lo largo de cualquiera de una amplia gama de temperaturas y presiones. Se prefieren particularmente realizaciones en las cuales la actividad de una composición de catalizador se controla durante la polimerización en fase gaseosa, lo cual produce un producto de polietileno bimodal (u otro polietileno bimodal).

En algunas realizaciones, el proceso de polimerización en fase gaseosa polimeriza uno o más monómeros olefínicos que tienen de 2 a 30 átomos de carbono, con preferencia 2 a 12 átomos de carbono, y más preferiblemente 2 a 8 átomos de carbono (v.g., polimerización de dos o más monómeros olefínicos de etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metil-penteno-1, hexeno-1, octeno-1 y deceno-1).

Otros monómeros útiles en algunas realizaciones del proceso de polimerización de inventiva incluyen monómeros etilénicamente insaturados, diolefinas que tienen 4 a 18 átomos de carbono, dienos conjugados o no conjugados, polienos, monómeros vinílicos y olefinas cíclicas. Monómeros no limitantes útiles en la invención pueden incluir norborneno, norbornadieno, isobutileno, isopreno, vinilbenzociclobutano, estirenos, estireno sustituido con alquilo, etilideno-norborneno, dicitlopentadieno y ciclopenteno.

En una realización preferida, se produce un copolímero de etileno, donde junto con etileno, se polimeriza un monómero que tiene al menos una alfa-olefina que tiene de 3 a 15 átomos de carbono, con preferencia de 4 a 12 átomos de carbono, y muy preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono, en un proceso en fase gaseosa.

En otra realización, se polimeriza etileno o propileno con al menos dos comonómeros diferentes, opcionalmente uno de los cuales puede ser un dieno, para formar un terpolímero.

En algunas realizaciones, la ratio molar de comonómero a etileno,  $C_x/C_2$ , donde  $C_x$  es la cantidad de comonómero y  $C_2$  es la cantidad de etileno, es entre aproximadamente 0,0005 a 0,200 (y más preferiblemente, entre aproximadamente 0,002 a 0,008, excepto en los casos en que el producto está destinado a utilización en moldeo por soplado). Con buteno como el comonómero, la ratio molar preferida de comonómero a etileno es típicamente mayor (v.g., un valor típico de la ratio es 0,02).

En una clase de realizaciones, el proceso de polimerización de inventiva es un proceso en fase gaseosa para polimerización de propileno solo o con uno o más monómeros distintos que incluyen etileno, y/u otras olefinas que tienen de 4 a 12 átomos de carbono. Pueden producirse polímeros de polipropileno utilizando los catalizadores de metaloceno particularmente puenteados que se describen en las Patentes U.S. Nos. 5.296.434 y 5.278.264.

La presión del reactor en un proceso en fase gaseosa puede variar desde aproximadamente 100 psig (690 kPa) a aproximadamente 600 psig (4138 kPa), con preferencia en el intervalo que va desde aproximadamente 200 psig (1379 kPa) a aproximadamente 400 psig (2759 kPa), con más preferencia en el intervalo que va desde aproximadamente 250 psig (1724 kPa) a aproximadamente 350 psig (2414 kPa).

La temperatura del reactor en un proceso de fase gaseosa puede variar desde aproximadamente 30°C a aproximadamente 120°C, con preferencia desde aproximadamente 60°C a aproximadamente 115°C, con más preferencia en el intervalo que va desde aproximadamente 70°C a 110°C, y muy preferiblemente en el intervalo que va desde aproximadamente 70°C a aproximadamente 95°C.

Otras realizaciones de los procesos de polimerización en fase gaseosa controlables de acuerdo con la invención son procesos de polimerización en serie o multietápicos, o procesos en fase gaseosa del tipo descrito en cualquiera de las Patentes U.S. Nos. 5.627.242, 5.665.818, y 5.677.375, y las Publicaciones de Patente Europea EP-A- 0 794 200, EP-B 1-0 649 992, EP-A- 0 802 202 y EP-B- 634 421.

En realizaciones preferidas, una reacción de polimerización controlada de acuerdo con la invención produce polímero bimodal a una tasa en el intervalo de aproximadamente 500 libras de polímero por hora (227 kg/h) a aproximadamente 200.000 libras/hora (90.900 kg/h), y con preferencia no inferior a aproximadamente 65.000 libras/h (29.510 kg/h).

En una clase de realizaciones, un proceso de fase gaseosa se realiza en presencia de un sistema catalítico de metaloceno y en ausencia o esencialmente en ausencia de cualesquiera agentes de barrido, tales como trietilaluminio, trimetilaluminio, tri-isobutilaluminio y tri-n-hexilaluminio y cloruro de dietil-aluminio, dibutil-cinc y análogos. Un proceso de este tipo se describe en la publicación PCT WO 96/08520 y la Patente U.S. No. 5.712.352 y 5.763.543.

En algunas realizaciones, una o más olefinas, con preferencia olefina(s) o alfa-olefina(s) C<sub>2</sub> a C<sub>30</sub>, con preferencia etileno o propileno o combinaciones de los mismos se prepolimerizan en presencia de sistemas catalíticos de metaloceno cuya actividad se controla de acuerdo con la invención. La prepolimerización puede llevarse a cabo por lotes o continuamente, y puede tener lugar con cualquier monómero o combinación de olefinas y/o en presencia de cualquier agente controlador de peso molecular tal como hidrógeno.

#### Productos Polímeros

Los polímeros producidos por el proceso de la invención pueden utilizarse en una gran diversidad de productos y aplicaciones de uso final. Los polímeros producidos por el proceso de la invención incluyen polietileno lineal de baja densidad, elastómeros, plastómeros, polietilenos de alta densidad, polietilenos de densidad media, polietilenos de baja densidad, polietilenos multimodales o bimodales de alto peso molecular, polipropileno y copolímeros de polipropileno.

Los polímeros, típicamente polímeros basados en etileno, tienen una densidad comprendida en el intervalo que va desde 0,86 g/cc a 0,97 g/cc, dependiendo del uso deseado. Para algunas aplicaciones, se prefiere una densidad en el intervalo de 0,88 g/cc a 0,920 g/cc, mientras que en otras aplicaciones, tales como tubos, films y moldeo por soplado, se prefiere una densidad en el intervalo de 0,930 g/cc a 0,965 g/cc. Para polímeros de baja densidad, por ejemplo para aplicaciones de film, se prefiere una densidad de 0,910 g/cc a 0,940 g/cc. La densidad se mide de acuerdo con ASTM-D-1238.

Los polímeros producidos por el proceso de la invención tienen típicamente una distribución de pesos moleculares (el índice de polidispersidad  $M_w/M_n$ , definido anteriormente) en un intervalo de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 70. En algunas realizaciones, el polímero producido tiene un  $M_w/M_n$  estrecho de aproximadamente 1,5 a 15. En otras realizaciones, el polímero producido tiene un  $M_w/M_n$  de aproximadamente 30 a 50. Los polímeros producidos de acuerdo con la invención pueden tener una distribución de composición estrecha o ancha como se mide por el bien conocido Índice de Amplitud de Distribución de la Composición (CDBI).

Los polímeros producidos de acuerdo con realizaciones típicas de la invención tienen una distribución de pesos moleculares bimodal. Una realización produce un polímero bimodal que tiene las características siguientes: una densidad de 0,93 a 0,96 g/cc, un índice de fusión MI ( $I_2$ ) de 0,03-0,10 g/10 min, un índice de fluidez ( $I_{21}$ ) de 4-12 g/10 min, una ratio fusión/fluidez ("MFR", que es igual a  $I_{21}/I_2$ ) de 80-180, un  $M_w$  global de 200.000 a 400.000, un  $M_n$  global de 5.000-10.000, y una ratio  $M_w/M_n$  global de 20-50. Preferiblemente, el polímero tiene una fracción de peso molecular bajo (que tiene peso molecular dentro del intervalo de ~ 500~ 50.000) con una densidad de 0,935-0,975 g/cc y una fracción de peso molecular alto (que tiene peso molecular dentro del intervalo de ~ 50.000 - ~ 8.000.000) con una densidad de 0,910-0,950 g/cc. Un polímero bimodal preferido de este tipo es particularmente útil para aplicaciones de film y tubería, especialmente, para aplicaciones de tubería PE-100. Preferiblemente, el polímero tiene las características de distribución de pesos moleculares (MWD) siguientes. Las MWDs, tal como se obtienen por cromatografía de exclusión de tamaños (SEC), pueden simplificarse utilizando un programa de ajuste bimodal. La división preferida del polímero, la ratio del % en peso de una fracción HMW (peso molecular alto) y el % en peso de una fracción LMW (peso molecular bajo), es 20-80 a 80-20, con más preferencia 30-70 a 70-30, y de modo aún más preferible 40-60 a 60-40. Se prefiere % en peso de HMW mayor que % en peso de LMW. La curva SEC puede analizarse ulteriormente para dar un porcentaje de % en peso > 1 MM, que es el porcentaje en peso de la MWD total que tiene un peso molecular mayor que 1 millón, y % en peso > 100 K, que es el porcentaje en peso de la MWD total que es mayor que 100.000 en peso molecular. La ratio de porcentajes en peso es simplemente % en peso > 1 MM dividido por % en peso > 100 K. Se utilizó 100.000 como un medio aproximado de dividir la MWD total en una región de peso molecular alto y una región de peso molecular bajo. Esta ratio proporciona una indicación sencilla pero sensible de la cantidad relativa de la especie de peso molecular muy alto en la región HMW de la MWD. La realización preferida del polímero tiene el intervalo preferido de ratio de porcentaje en peso (WPR), mayor que 10 pero menor que 30, con preferencia mayor que 15 pero menor que 25. La estabilidad de las burbujas sopladas durante la extrusión del film depende de esta WPR. Un sistema catalítico que puede utilizarse en algunas reacciones para producir estos polímeros comprende  $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}\}\text{HfBz}_2$  o  $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}\}\text{HfZrBz}_2$  combinado con bis(indenil)-circonio-dicloruro, (pentametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)circonio-dicloruro o (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)circonio-dicloruro, y metilalumoxano soportado.

Fig. 2 es una curva de distribución de pesos moleculares que caracteriza el polímero bimodal descrito en el párrafo anterior. En Fig. 2 se aprecian dos picos distintivos, uno para una fracción HMW y el otro para una fracción LMW del

polímero (correspondiendo cada pico a una de las dos curvas simplificadas que se muestran también en Fig. 2). La tabla siguiente indica los parámetros del polímero cuya curva de distribución de pesos moleculares se muestra en Fig. 2:

	LMW	HMW	Global
<b>M<sub>n</sub>:</b>	3.231	91.514	8.076
<b>M<sub>w</sub>:</b>	12.307	505.322	291.217
<b>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>:</b>	3,81	5,52	36,06
<b>Peso %:</b>	43,57%	56,43%	

- 5 Se espera que el polímero bimodal caracterizado por Fig. 2 exhiba una estabilidad de burbuja excelente y características satisfactorias de extrusión en film, con características excelentes de estiramiento, y sea útil para producir films que tienen un espesor tan bajo como 0,35 milésimas de pulgada (8,9 μm) con resistencia excelente del film al impacto de dardos (adecuado para aplicaciones de sacos de comestibles).
- 10 En otra realización, un polímero bimodal producido de acuerdo con la presente invención tiene las características siguientes: una densidad de 0,93 a 0,97 g/cc, un MI (I<sub>2</sub>) de 0,02-0,5 g/10 min, un índice de fluidez ("FI" o "I<sub>21</sub>") de 10-40 g/10 min, una MFR (I<sub>21</sub>/I<sub>1</sub>) de 50-300, un M<sub>w</sub> de 100.000 a 500.000, un M<sub>n</sub> de 8.000-20.000, y una ratio M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> de 10-40. Un polímero de este tipo es particularmente útil para aplicaciones de moldeo por soplado, y sería de esperar que exhibiera una eficiencia Bent Strip ESCR (resistencia al agrietamiento por fatiga ambiental) excelente, que supera con mucho a la del HDPE unimodal, y sea útil para producir botellas moldeadas por soplado que se rebordean fácilmente y tienen acabado opaco (preferido a menudo al acabado translúcido del HDPE unimodal).
- 15

Otras realizaciones del método de polimerización de inventiva producen polímeros basados en propileno. Estos polímeros incluyen polipropileno atáctico, polipropileno isotáctico, polipropileno hemi-isotáctico y polipropileno sindiotáctico o mixturas de los mismos producidas por utilización de dos o más catalizadores diferentes de acuerdo con esta invención. Otros polímeros de propileno incluyen polímeros de propileno de bloques o de impacto. Polímeros de propileno de estos tipos son bien conocidos en la técnica.

20

Los polímeros producidos de acuerdo con algunas realizaciones de la invención pueden mezclarse y/o coextrudirse con otros polímeros. Ejemplos no limitantes de otros polímeros incluyen polietilenos lineales de baja densidad producidos por catalizadores convencionales Ziegler-Natta y/o catalizadores de metaloceno, elastómeros, plastómeros, polietileno de alta presión y baja densidad, polietilenos de alta densidad, polipropilenos y análogos.

25

Los polímeros producidos de acuerdo con algunas realizaciones de la invención y mezclas de los mismos son útiles en operaciones de conformación tales como film, hoja, y extrusión y co-extrusión en fibra así como moldeo por soplado, moldeo por inyección, y moldeo rotativo. Los films incluyen films soplados o colados formados por coextrusión o por laminación útiles como film contraible, film adherente, film estirable, films de sellado, films orientados, paquetes de bocadillos, bolsas de alta resistencia, sacos de comestibles, empaquetamiento de alimentos horneados y congelados, empaquetamiento de artículos médicos, revestimientos industriales, membranas, etc. en aplicaciones tanto de contacto con los alimentos como sin contacto con los mismos. Las fibras incluyen operaciones de fibras para hilado en fusión, hilado en solución y soplado en fusión para uso en forma tejida o no tejida a fin de fabricar filtros, telas para pañales, prendas de vestir médicas, artículos geotextiles, etc. Los artículos extrudidos incluyen tuberías médicas, revestimientos de alambres y cables, tubos, geomembranas, y revestimientos de estanques. Artículos moldeados incluyen construcciones monocapa y multicapa en forma de botellas, tanques, artículos huecos de gran tamaño, recipientes rígidos para alimentos y juguetes, etc.

30

35

40

En algunas realizaciones, el método de inventiva produce un polímero bimodal adecuado para conformación en tuberías por métodos conocidos en la técnica. Para aplicaciones de tuberías, los polímeros pueden tener un índice de fluidez (I<sub>21</sub>) desde aproximadamente 2 a aproximadamente 10 dg/min, y con preferencia desde aproximadamente 2 a aproximadamente 8 dg/min. En algunas realizaciones, la tubería satisface especificaciones ISO. En algunas realizaciones, la presente invención se utiliza para fabricar tubería de polietileno que tiene una T<sub>c</sub> S-4 para tubería de 110 mm inferior a -5°C, con preferencia inferior a -15°C y más preferiblemente inferior a -40°C (ISO DIS 13477/ASTM F1589).

45

Las poliolefinas producidas de acuerdo con algunas realizaciones de la invención pueden fabricarse en films, artículos moldeados (con inclusión de tuberías), hojas, revestimiento de alambres y cables, etcétera. Los films pueden conformarse por cualquiera de los métodos convencionales conocidos en la técnica con inclusión de extrusión, co-extrusión, laminación, soplado y colada. El film puede obtenerse por el proceso de film plano o tubular, que puede ir seguido por orientación en una dirección uniaxial o en dos direcciones mutuamente perpendiculares en el plano del film en el mismo grado o en grados diferentes. La orientación puede tener lugar en la misma proporción en ambas direcciones o puede tener lugar en proporciones diferentes. Métodos particularmente preferidos para conformar los polímeros en films incluyen extrusión o coextrusión en una línea de film soplada o colada.

50

55

Aunque no se desea quedar ligados por teoría alguna, se cree que los polímeros bimodales producidos de acuerdo con realizaciones típicas de la invención tienen una ventaja singular en el sentido de que las fracciones de polímero HMW y LMW del producto están mezcladas tan íntimamente que existe una distribución uniforme de los dos polímeros en las partículas de polímero cuando las mismas salen del reactor.

Típicamente, el polímero bimodal producido de acuerdo con la invención tiene el atributo deseable de que el índice de polidispersidad  $M_w/M_n$  de las diferentes fracciones no varía significativamente.

En realizaciones preferidas, el polímero bimodal producido de acuerdo con la invención comprende 10-90% en peso de polímero de peso molecular bajo (bajo es 50.000 o menos, con preferencia 40.000 o menos), con preferencia 20 a 80% en peso, con más preferencia 40-60% en peso, basado en el peso del polímero.

En algunas realizaciones, la poliolefina bimodal producida tiene al menos dos especies de pesos moleculares presentes en proporción mayor que 20% en peso basada en el peso del polímero.

Con objeto de proporcionar una mejor comprensión de la presente invención, se proporcionan los ejemplos siguientes.

## 20 EJEMPLOS

Debe entenderse que, si bien la invención se ha descrito en asociación con las realizaciones específicas de la misma, la descripción que antecede tiene por objeto ilustrar y no limitar el alcance de la invención. Otros aspectos, ventajas, y modificaciones serán evidentes para los expertos en la técnica a la que pertenece la invención.

Por tanto, los ejemplos que siguen se aportan a fin de proporcionar a los expertos en la técnica una exposición y descripción completas del modo de fabricar y utilizar los compuestos de la invención, y no tienen por objeto limitar el alcance de lo que los inventores consideran como su invención.

Los tests durante una reacción de polimerización que produce polietileno bimodal en un reactor de lecho fluidizado (en un modo de operación del reactor no condensado) utilizando un sistema catalítico que comprende un compuesto catalítico que contiene Grupo 15 y metal (para catalizar la polimerización de una fracción HMW del producto), un componente catalítico de metaloceno (para catalizar la polimerización de una fracción LMW del producto), y una solución de ajuste, han indicado a los inventores que, al aumentar la concentración de isopentano en el reactor (mientras se mantienen otros parámetros de la reacción al menos sustancialmente constantes) se reduce casi inmediatamente el consumo de hidrógeno con relación al consumo de alimentación de etileno. Esto indica que la concentración incrementada de isopentano aumentaba la actividad del compuesto catalítico que contiene Grupo 15 y metal con relación a la del compuesto catalítico de metaloceno. El componente del sistema catalítico bimodal para catalizar la polimerización de la fracción HMW del producto era el compuesto que contenía circonio identificado anteriormente como "Compuesto 1" (al que se hace referencia también como "bis(arilamido)Zr-dibencilo"). En algunos tests, el componente catalítico de metaloceno del sistema catalítico bimodal (para catalizar la polimerización de la fracción LMW del producto) incluía ligandos unidos a dicloruro de circonio (v.g., tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)Zr-dicloruro, o (pentametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)Zr-dicloruro, o bis(n-butilciclopentadienil)-Zr-dicloruro); en otros, incluía ligandos unidos a dimetil-circonio (e.g., tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)-Zr-dimetilo, o (pentametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)-Zr-dimetilo). La solución de ajuste del sistema catalítico bimodal incluía algo del componente catalítico de metaloceno.

Los tests se realizaron con una composición de catalizador del tipo indicado en un reactor de polimerización en lecho fluidizado que operaba con una concentración inicial de isopentano de aproximadamente 5%, una presión total de aproximadamente 270 psig (1862 kPa), una presión parcial de etileno de 220 psi (1517 kPa), y una ratio de concentraciones de hidrógeno a etileno de 0,0035). El reactor producía polietileno bimodal que tenía una ratio fusión/fluidez (MFR) de aproximadamente 160, un índice de fluidez medio de 8,3 y una densidad de 0,948 g/cm<sup>3</sup>.

Algunos resultados de los tests descritos en el párrafo anterior se muestran en Fig. 3. Fig. 3 indica que cuando la concentración de isopentano en el reactor (curva "A") aumentaba desde 5,2% (en el tiempo "T") a 11,6%, la ratio de tasa de alimentación de hidrógeno a tasa de alimentación de etileno (la ratio de cantidades de hidrógeno a etileno alimentadas al reactor, representada gráficamente como curva "C") disminuía constantemente a lo largo del tiempo. En Fig. 3, la curva "B" es un gráfico de porcentaje en peso de líquido condensado en el gas de ciclo a la entrada del fondo del reactor. Fig. 3 indica que el cambio de reacción (comenzando en el tiempo "T" como se indica por la curva "C") está correlacionado con un cambio en la concentración de isopentano en lugar de un cambio en el porcentaje en peso de líquido condensado en el gas de ciclo.

Fig. 3 pone de manifiesto que durante la operación del reactor en modo no condensado, el aumento de la concentración de isopentano en el reactor desde 5,2% a 11,6% aumentaba la actividad del componente (el

componente catalítico que contiene Grupo 15 y metal) de la composición de catalizador bimodal que cataliza la polimerización de la reacción HMW del producto polímero bimodal con relación a la del componente catalítico de metaloceno de la composición de catalizador bimodal. El aumento en la concentración de isopentano en el reactor aumentaba también el requerimiento de ajuste y reducía ligeramente la ratio fusión/fluidez del producto ("MFR" =  $I_{21}/I_5$ , donde  $I_{21}$  e  $I_5$  son índices de fluidez definidos convencionalmente): la ratio de solución de ajuste a cantidad total de catalizador aumentaba desde 0,07 a 0,1 (en unidades de kilogramos de solución de ajuste por kilogramo de lodo catalítico), donde el lodo comprendía 22% en peso de sólidos y la solución de ajuste era una solución de ajuste de componente LMW al 0,6% en peso; y la MFR del producto disminuía desde 33,2 a 29,3.

Se realizaron tests adicionales durante reacciones de polimerización que producían polietileno bimodal en un reactor de lecho fluidizado (en modos de operación del reactor no condensados) utilizando un sistema catalítico que comprendía un compuesto catalítico que contenía Grupo 15 y metal (para catalizar la polimerización de una fracción HMW del producto) y un componente catalítico de metaloceno (para catalizar la polimerización de una fracción LMW del producto), con una solución de ajuste que comprendía el catalizador de metaloceno. Los tests demostraron que al aumentar la concentración de isopentano en el reactor desde aproximadamente 5% a aproximadamente 11% sin cambiar significativamente otros parámetros de la reacción (distintos de la tasa de alimentación de la solución de ajuste) se producía como resultado sustancialmente el mismo producto de polietileno bimodal. El requerimiento de tasa de alimentación de la solución de ajuste aumentaba desde 0,7 a 0,8 kg de solución de ajuste por kg de lodo catalítico, debido al aumento de la concentración de isopentano. El producto producido con mayor concentración de isopentano (aproximadamente 11%) tenía una MFR ligeramente más estrecha (36,0 frente a 38,4) y menor índice de fluidez "FI" (FI = 5,0 decigramos por minuto frente a 5,24 decigramos por minuto) que con una concentración menor de isopentano (aproximadamente 5%), y la productividad del catalizador durante la polimerización con la concentración mayor de isopentano era ligeramente más alta que con la concentración menor de isopentano (6800 kg de producto por kg de sistema catalítico, frente a 6300 kg de producto por kg de sistema catalítico). El mayor requerimiento de tasa de alimentación de solución de ajuste, incluso con un índice de fluidez más bajo, indica que la concentración incrementada de isopentano (11% en lugar de aproximadamente 5%) daba como resultado una productividad (y actividad) mejoradas del componente catalítico que contenía Grupo 15 y metal del sistema catalítico bimodal (para catalizar la polimerización de la fracción HMW del producto), con relación a la del componente catalítico de metaloceno del sistema catalítico bimodal (para catalizar la polimerización de la fracción LMW del producto).

En otro ejemplo, en una operación en modo seco a una temperatura del reactor de 105°C, la concentración de isopentano se redujo desde aproximadamente 10,5% a aproximadamente 5% y se aumentó nuevamente luego hasta aproximadamente 10,5%, adaptándose la solución de ajuste a la ratio de flujo del lodo catalítico en asociación con la concentración de isopentano a fin de mantener el índice de fluidez objetivo del polietileno bimodal producido. Los datos correspondientes a este ejemplo se muestran en las Figuras 4 y 5. En este ejemplo, la productividad del catalizador era aproximadamente 6000 kg PE/kg catalizador en las condiciones iniciales de 10,5% de isopentano, y descendía hasta aproximadamente 5300 kg/kg para 5% de isopentano, y volvía a aumentar luego hasta aproximadamente 6300 kg/kg cuando la concentración de pentano se incrementaba de nuevo hasta aproximadamente 10,5-11%. La ratio de flujo de solución de ajuste a lodo catalítico disminuía desde aproximadamente 0,26 kg/kg para 10,5% de isopentano a 0,16% kg/kg para 5% de isopentano, a fin de mantener el índice de fluidez deseado del polímero.

A no ser que se especifique otra cosa, las expresiones "consiste esencialmente en" y "que consiste esencialmente en" no excluyen la presencia de otros pasos, elementos, o materiales, se mencionen específicamente o no en esta memoria descriptiva, siempre que tales pasos, elementos, o materiales no afecten a las características básicas y novedosas de la invención, y adicionalmente, aquéllas no excluyen las impurezas asociadas normalmente con los elementos y materiales utilizados.

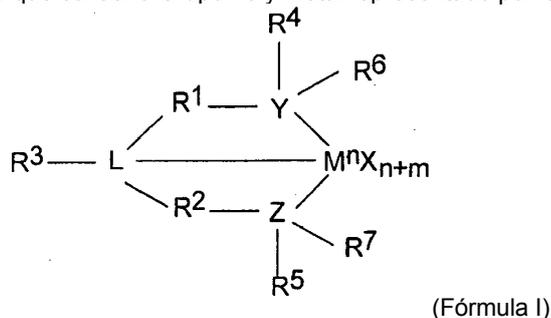
Por razones de brevedad, únicamente se han expuesto explícitamente en esta memoria ciertos intervalos. Sin embargo, los intervalos a partir de cualquier límite inferior pueden combinarse con cualquier límite superior para indicar un intervalo no citado explícitamente, y de igual modo, los intervalos desde cualquier límite inferior pueden combinarse con cualquier otro límite inferior para indicar un intervalo no citado explícitamente; y de igual manera, los intervalos desde cualquier límite superior pueden combinarse con cualquier otro límite superior para indicar un intervalo no citado explícitamente. Además, dentro de un intervalo se incluye cualquier punto o valor individual entre sus puntos extremos aun cuando no se indique explícitamente. Así, cada punto o valor individual puede servir como su propio límite inferior o superior combinado con cualquier otro punto o valor individual o cualquier otro límite inferior o superior, para indicar un intervalo no citado explícitamente.

60

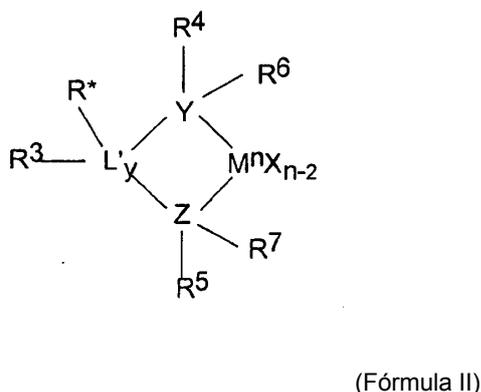
REIVINDICACIONES

1. Un método de polimerización, que incluye los pasos de:

5 (a) hacer funcionar un reactor de polimerización en fase gaseosa para realizar una reacción de polimerización que produce un polímero bimodal, en donde la reacción es catalizada por una composición de catalizador de polimerización bimodal, en donde la composición de catalizador de polimerización bimodal comprende al menos un catalizador HMW para catalizar la polimerización de una fracción de peso molecular alto del polímero y al menos un catalizador LMW que es un compuesto catalítico de metaloceno para catalizar la polimerización de una fracción de peso molecular bajo del polímero, y en donde el catalizador HMW  
10 comprende un compuesto que contiene Grupo 15 y metal representado por las fórmulas



o



15 en el cual

M es un metal de transición de los Grupos 3 a 12 o un metal de los Grupos principales 13 ó 14, cada X es independientemente hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, un heteroátomo o un halógeno, y es 0 ó 1,

20 n es el estado de oxidación de M, con preferencia +3, +4, o +5,

m es la carga formal del ligando YZL o el ligando YZL', con preferencia 0, -1, -2 ó -3,

L es un elemento de los Grupos 15 ó 16,

L' es un elemento de los Grupos 15 ó 16 o grupo que contiene Grupo 14,

25 Y es un elemento del Grupo 15,

Z es un elemento del Grupo 15,

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son independientemente un grupo hidrocarbonado C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo que contiene heteroátomo(s) que tiene hasta 20 átomos de carbono, silicio, germanio, estaño, plomo, halógeno o fósforo,

30 R<sup>3</sup> está ausente o es un grupo hidrocarbonado, hidrógeno, un halógeno, un grupo que contiene heteroátomo(s), con preferencia un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado que tiene 1 a 20 átomos de carbono,

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, un grupo alquilo cíclico, un grupo alquilo cíclico sustituido, un grupo aralquilo cíclico, un grupo aralquilo cíclico sustituido o sistema de anillos múltiples,

35 R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> están independientemente ausentes, o son hidrógeno, un grupo alquilo, halógeno, heteroátomo o un grupo hidrocarbilo,

R\* está ausente, o es hidrógeno, un grupo que contiene átomo(s) del Grupo 14, un halógeno, o un grupo que contiene heteroátomo(s); y

40 (b) controlar la actividad de la composición de catalizador de polimerización bimodal mientras se realiza la reacción por control de la concentración de al menos un agente de condensación inducida en el reactor, en

donde el al menos un agente de condensación inducida comprende hexano, isohexano, pentano, isopentano, butano, o isobutano.

2. El método de la reivindicación 1, en el cual la concentración del al menos un agente de condensación inducida en el reactor se controla a fin de controlar al menos una propiedad del polímero bimodal.
3. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el paso (b) incluye el paso de controlar la concentración de cada uno de al menos dos agentes de condensación inducida en el reactor, y al menos uno de los agentes de condensación inducida es isopentano.
4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el al menos un agente de condensación inducida cuya concentración se controla comprende isopentano.
5. El método de la reivindicación 4, en el cual la composición del catalizador de polimerización bimodal incluye una solución de ajuste en la cual al menos algo del catalizador LMW está disuelto.
6. El método de la reivindicación 4 ó 5, en el cual la composición de catalizador de polimerización bimodal incluye una solución de ajuste en la cual al menos algo del catalizador HMW está disuelto.
7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la concentración del al menos un agente de condensación inducida está controlada a fin de controlar la actividad relativa del catalizador HMW y el catalizador LMW.
8. El método de la reivindicación 7, en el cual la concentración del al menos un agente de condensación inducida se controla a fin de controlar la cantidad de la fracción de peso molecular alto del polímero producida con relación a la cantidad de la fracción de peso molecular bajo del polímero producida.
9. El método de la reivindicación 8, en el cual el al menos un agente de condensación inducida comprende isopentano y el paso (b) incluye un paso de aumento de la concentración de isopentano en el reactor, aumentado con ello la actividad del catalizador HMW con relación a la actividad del catalizador LMW.
10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la composición del catalizador de polimerización bimodal comprende bis(aramido)Zr-dibencilo, donde "Zr" denota circonio, y un componente catalizador de metaloceno.
11. El método de la reivindicación 10, en el cual el componente catalizador de metaloceno es uno de (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)-Zr-dicloruro, (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)-Zr-dimetilo, (pentametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)-Zr-dicloruro, (pentametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)-Zr-dimetilo, y bis(n-butilciclopentadienil)-Zr-dicloruro.
12. El método de la reivindicación 10 ó 11, en el cual la composición de catalizador de polimerización bimodal incluye una solución de ajuste en la cual al menos algo del componente catalizador de metaloceno está disuelto.
13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el paso (b) incluye el paso de mantener la concentración del al menos un agente de condensación inducida en el reactor en un valor al menos sustancialmente constante para mantener el polímero bimodal en cumplimiento con un conjunto de especificaciones de producto predeterminado.
14. El método de la reivindicación 13, en el cual el al menos un valor sustancialmente constante se maximiza con sujeción a otras limitaciones de la reacción.
15. El método de la reivindicación 14, en el cual una de las limitaciones es que la eficiencia de la reacción no debe disminuir por debajo de un valor predeterminado.
16. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el paso (b) incluye el paso de variar la concentración del al menos un agente de condensación inducida en el reactor.
17. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el polímero bimodal es una poliolefina.
18. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-17, en el cual el polímero bimodal es polietileno.



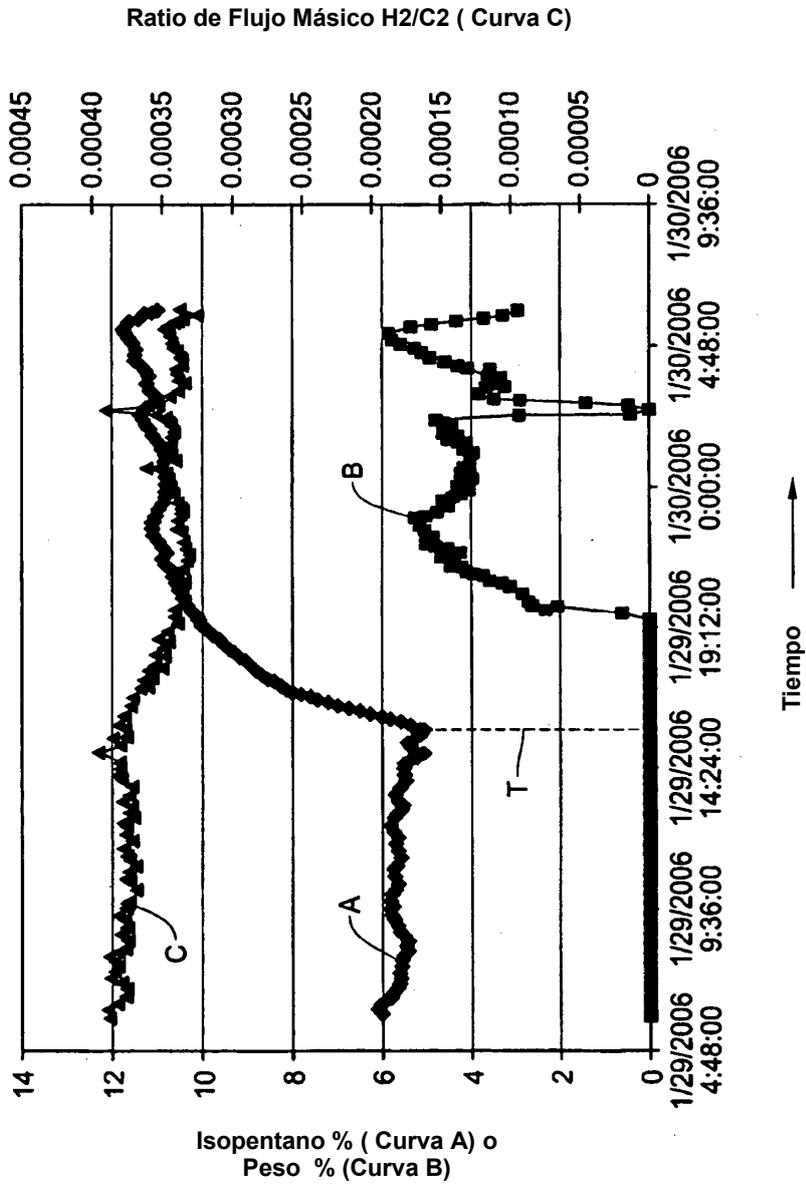


Fig. 3

Figura 4

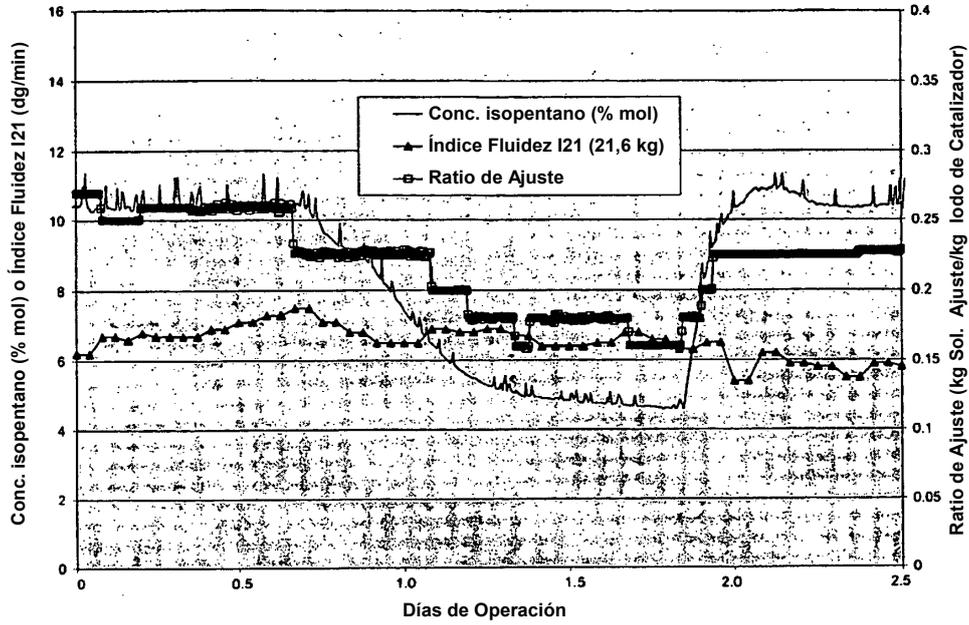


Figura 5

