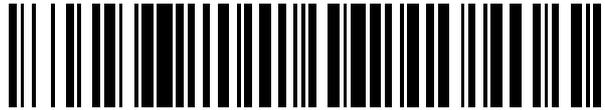


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 529 433**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

B01J 31/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2008 E 08838441 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.11.2014 EP 2197920**

54 Título: **Aditivos de continuidad y su utilización en procesos de polimerización**

30 Prioridad:

11.10.2007 US 998497 P

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

20.02.2015

73 Titular/es:

**UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)
5555 SAN FELIPE STREET SUITE 1950
HOUSTON, TX 77056-2746, US**

72 Inventor/es:

**PATEL, GHANSHYAM H.;
AGAPIOU, AGAPIOS K.;
KUO, CHI-L;
GLOWCZWSKI, DAVID M.;
AWE, MICHAEL D. y
ACKERMAN, STEVEN K.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 529 433 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

Aditivos de continuidad y su utilización en procesos de polimerización.

5 **REMISIÓN A SOLICITUDES AFINES**

Esta solicitud reivindica el beneficio del documento No. de Serie 60/998497, presentado el 11 de octubre de 2007.

10 **CAMPO DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere en general a procesos de polimerización para la producción de poliolefinas. En particular, la invención se refiere al uso de aditivos de continuidad en procesos de polimerización.

15 **ANTECEDENTES**

20 La industria ha puesto su atención en el desarrollo de procesos de polimerización de olefinas nuevos y mejorados. Los avances en procesos de polimerización y catálisis han dado como resultado la posibilidad de producir muchos polímeros nuevos que tienen propiedades físicas y químicas mejoradas útiles en una gran diversidad de productos y aplicaciones superiores. Con el desarrollo de nuevos catalizadores, la elección del tipo de polimerización (v.g., en solución, lechada, alta presión o fase gaseosa) para producir un polímero particular se ha expandido notablemente. Ilustrativo de los avances en catálisis es el desarrollo de los sistemas de catalizadores de metaloceno. Compuestos catalíticos ilustrativos para uso en un proceso para polimerización de olefinas y métodos para preparación de tales compuestos catalíticos se describen, por ejemplo, en las Patentes U.S. Nos. 6.608.153, 6.472.342, 6.391.819, 6.306.984 y 6.300.436.

25 Un proceso de polimerización tal como un proceso en fase gaseosa (GP) puede exhibir derretimiento y fusión de partículas de polímero como resultado de la naturaleza exotérmica de las reacciones que implican metaloceno y otros compuestos catalíticos. Particularmente en el caso de un proceso GP de lecho fluido, las partículas granulares de polímero fundidas y aglomeradas pueden causar ensuciamiento y estratificación en el reactor, y estratificación en el entorno del reactor, causando disrupción en la continuidad y operación ineficaz de diversos sistemas del reactor. Así pues, la reducción de la fusión de las partículas de polímero es un objetivo principal para los productores de poliolefinas.

35 Se han desarrollado diversas técnicas y composiciones que se dice dan como resultado una operatividad mejorada del reactor. Un método consiste en operar el reactor a temperaturas más bajas que la Temperatura de Iniciación de la Fusión (MIT) del polímero producido. Otro dato consiste en introducir un agente antiestático y/o aditivo de continuidad en un reactor antes o durante una reacción de polimerización de lecho fluido a fin de reducir la estratificación y/o el ensuciamiento en el reactor durante la polimerización. Diversos aditivos de continuidad utilizados en procesos de polimerización se describen en las Patentes U.S. No. 6.482.903, 6.660.815, 6.306.984 y 40 6.300.436. Típicamente, un aditivo de continuidad no es catalítico pero puede combinarse con un catalizador antes o después de ser introducido en el reactor. Un ejemplo de un aditivo de continuidad, tal como un carboxilato metálico, puede utilizarse comúnmente sea sobre el catalizador o introducirse por separado en el reactor durante la polimerización. Se cree que la presencia de carboxilatos metálicos tales como estearato de aluminio (AlSt) sobre el catalizador o en su proximidad puede evitar la aglomeración de nuevas partículas de polímero a medida que el sitio catalítico activo comienza el proceso de polimerización con generación de calor, evitando con ello el sobrecalentamiento y la fusión. A medida que las partículas de polímero comienzan a fundir, el AlSt con su elevado punto de fusión puede actuar como agente gelificante para evitar el ensuciamiento y la estratificación en el reactor.

45 Si bien las técnicas y composiciones arriba descritas pueden dar como resultado cierta mejora en la operatividad del reactor, algunas son costosas de emplear y/o pueden adolecer de otros inconvenientes. La operación del reactor de polimerización a temperaturas más bajas que las deseadas, es decir, por debajo de la MIT, podría causar tasas de producción de catalizador significativamente reducidas. Los aditivos de continuidad mencionados previamente pueden causar también una reducción significativa en la actividad del catalizador. El AlSt, en particular, puede exhibir solubilidad baja y puede gelificarse cuando se calienta en hidrocarburos tales como iso-pentano y hexanos a 50 temperaturas elevadas. La lechada de AlSt gelificada exhibe alta viscosidad y puede ser difícil de manipular.

55 Con objeto de mejorar la operatividad en los reactores, los aditivos de continuidad en lechada de aceite pueden bombearse directamente al reactor cuando se hacen reaccionar con sistemas catalíticos. Los inconvenientes con la utilización de aditivos de continuidad en lechada de aceite pueden incluir la naturaleza relativamente compleja del método de preparación de la lechada de aceite en donde son necesarios pasos adicionales de secado tanto para el aceite como para el AlSt a fin de reducir su contenido de humedad. Asimismo, el transporte de los recipientes de lechada de aceite en todo el mundo puede ser costoso. Adicionalmente, puede ser necesario un mecanismo de 60 mezclado para asegurar que la lechada de AlSt homogénea se cargue en el reactor. Otro inconveniente con la utilización de un aditivo de continuidad de lechada de aceite es que el mismo puede causar una reducción en la actividad de ciertos sistemas catalíticos. Así pues, existe todavía necesidad de composiciones y procesos que sean 65

eficaces para mejorar la operatividad del reactor durante los procesos de polimerización por reducción de la fusión de las partículas de polímero mientras que se mantiene la actividad de los compuestos catalíticos.

SUMARIO

5 En una clase de realizaciones, la invención proporciona una composición catalítica que comprende un catalizador y un compuesto poli-oxo-carboxilato metálico.

10 En otra clase de realizaciones, la invención proporciona un proceso de polimerización de olefinas que incluye el paso de poner en contacto las olefinas y un compuesto poli-oxo-carboxilato metálico en presencia de una composición catalítica.

15 En otra clase ilustrativa adicional de realizaciones, la invención proporciona un método de producción de una composición catalítica en donde el método incluye los pasos de proporcionar un catalizador y mezclar el catalizador con un compuesto poli-oxo-carboxilato metálico.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

20 FIG. 1 representa una resina de polímero bruta calentada a 140°C.

FIG. 2 representa una resina de polímero con un compuesto poli-oxo-carboxilato metálico calentado a 140°C.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

25 Antes de exponer y describir los presentes compuestos, componentes, composiciones, y/o métodos, debe entenderse que, a no ser que se indique otra cosa, esta invención no se limita a compuestos, componentes, composiciones, sustancias reaccionantes, condiciones de reacción, ligandos y estructuras de metaloceno específicos, 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 únicamente realizaciones particulares.

30 Debe indicarse también que, como se utiliza en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un(a)", "uno(a)" y "el/la" incluyen los correspondientes 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, es decir que el resto puede estar sustituido con dos o más grupos de esta clase. 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, es decir que el resto puede estar sustituido con dos o más átomos de halógeno, la referencia a "un sustituyente" incluye uno o más sustituyentes, y la referencia a "un ligando" incluye uno o más ligandos.

40 Como se utiliza en esta memoria, todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos y Grupos de la misma hacen alusión a la NUEVA NOTACIÓN publicada en HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY, Edición 13ª, John Wiley & Sons, Inc., (1997) (reproducida aquí con permiso de IUPAC), a no ser que se indique otra cosa con números romanos correspondientes a la forma previa de la IUPAC que aparece también en dicho lugar.

45 La invención está dirigida a una composición catalítica y capacidades de producto que utilizan la composición catalítica. La misma está dirigida adicionalmente a procesos de polimerización que tienen operatividad mejorada del reactor y estratificación y ensuciamiento reducidos como resultado de una reducción en la fusión de las partículas de polímero. Sorprendentemente, se ha descubierto que la utilización de aditivos particulares en combinación con una composición catalítica puede dar como resultado un proceso de polimerización sustancialmente mejorado y reducción en la fusión de las partículas de polímero.

50 Catalizadores

Cualquier catalizador o combinación de catalizadores utilizados para polimerización de olefinas son adecuados para uso en los procesos y composiciones de polimerización de la presente invención. Lo que sigue es una exposición de diversos catalizadores útiles en la invención expuesta con el propósito de explicación y no de limitación.

Definiciones Generales

60 Como se utiliza en esta memoria, un "sistema catalizador" puede incluir al menos un activador o alternativamente, al menos un cocatalizador. Un sistema catalizador puede incluir también otros componentes, por ejemplo, soportes, y no está constreñido al componente catalítico y/o activador o cocatalizador solos o en combinación. El sistema catalítico puede incluir cualquier número adecuado de componentes catalíticos en cualquier combinación como se describe en esta memoria, así como cualquier activador o cocatalizador en cualquier combinación como se describe en esta memoria.

65

Como se utiliza en esta memoria, un "compuesto catalítico" puede incluir cualquier compuesto que, una vez activado es capaz de catalizar la polimerización u oligomerización de olefinas, en donde el compuesto catalítico comprende al menos un átomo de los Grupos 3 a 12, y opcionalmente al menos un grupo lábil unido al mismo.

5 Catalizadores Convencionales

Catalizadores convencionales son los catalizadores Ziegler-Natta tradicionales y el catalizador de cromo de tipo Phillips bien conocidos en la técnica. Ejemplos de catalizadores de metales de transición de tipo convencional se dan a conocer en las Patentes U.S. Nos. 4.115.639, 4.077.904, 4.482.667, 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 utilizarse en la presente invención incluyen compuestos de metales de transición de los Grupos III a VIII de la Tabla Periódica de los Elementos. Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos en esta memoria se remiten a la Tabla Periódica de los Elementos, publicada y registrada como propiedad literaria por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, Inc., 2004. Asimismo, cualquier referencia a un Grupo o Grupos se referirá al Grupo o Grupos como se reflejan en esta Tabla Periódica de los Elementos utilizando el sistema IUPAC para numeración de grupos.

Estos catalizadores de metal de transición de tipo convencional se pueden representar por la fórmula: MR_x , donde M es un metal de los Grupos IIIB a VIII, preferiblemente del Grupo IVB, más preferiblemente titanio; R es un halógeno o un grupo hidrocarbilo; y x es la valencia del metal M. Ejemplos de R pueden incluir alcoxi, fenoxi, bromuro, cloruro y fluoruro. Catalizadores de metal de transición de tipo convencional en los que M es titanio pueden incluir $TiCl_4$, $TiBr_4$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(OC_4H_9)_3Cl$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$, $TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3$ y $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$.

Compuestos catalizadores de metal de transición de tipo convencional basados en complejos donantes de electrones magnesio/titanio que son útiles en la invención se describen, por ejemplo, en las Patentes U.S. Nos. 4.302.565 y 4.302.566. El derivado $MgTiCl_6$ (acetato de etilo)₄ es un ejemplo de esta clase. La Solicitud de Patente Británica 2.105.355 describe diversos compuestos catalíticos de vanadio de tipo convencional. Ejemplos 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 cloroacetil-acetonatos de vanadio y vanadilo tales como $V(AcAc)_3$ y $VOCl_2(AcAc)$ donde (AcAc) es un acetil-acetonato. Ejemplos de compuestos catalíticos de vanadio de tipo convencional son $VOCl_3$, VCl_4 y $VOCl_2-OR$, donde R es un radical hidrocarbonado, preferiblemente un radical hidrocarbonado alifático o aromático C₁ a C₁₀, tales como acetil-acetonatos de etilo, fenilo, isopropilo, butilo, propilo, n-butilo, iso-butilo, butilo terciario, hexilo, ciclohexilo, naftilo, y vanadio.

Compuestos catalíticos 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 pueden incluir CrO_3 , cromoceno, cromato de sililo, cloruro de cromilo (CrO_2Cl_2), 2-etilhexanoato de cromo y acetilacetato de cromo ($Cr(AcAc)_3$). Ejemplos se dan a conocer, verbigracia, en las Patentes U.S. Nos. 3.242.099 y 3.231.550.

Otros compuestos catalíticos y sistemas catalíticos de metal de transición de tipo convencional adicionales adecuados para uso en la presente invención se dan a conocer en las Patentes U.S. Nos. 4.124.532, 4.302.565, 4.302.566 y 5.763.723, y los documentos publicados EP-A2 0 416 815 y EP-A1 0 420 436. Los catalizadores de metal de transición de tipo convencional de la invención pueden tener también la fórmula general $M^tM^uX_cY_uE$, donde M^t es Mg, Mn y/o Ca; t es un número de 0,5 a 2; M^u es un metal de transición Ti, V y/o Zr; X es un halógeno, preferiblemente Cl, Br o I; Y puede ser igual o diferente y es halógeno, solo o en combinación con oxígeno, -NR₂-, -OR-, -SR-, -COOR, o -OSOOR, donde R es un radical hidrocarbilo, en particular un radical alquilo, arilo, cicloalquilo o arilalquilo, anión acetilacetato en una cantidad que satisface el estado de valencia de M^t; u es un número de 0,5 a 20; E es un compuesto donante de electrones seleccionado de las clases de compuestos siguientes: (a) ésteres de ácidos orgánicos carboxílicos; (b) alcoholes; (c) éteres; (d) aminas; (e) ésteres de ácido carbónico; (f) nitrilos; (g) fosforamidas; (h) ésteres de ácido fosfórico y fosforoso, y (j) oxo-cloruro de fósforo. Ejemplos de complejos que satisfacen la fórmula anterior incluyen: $MgTiCl_5 \cdot 2CH_3COOC_2H_5$, $Mg_3Ti_2Cl_{12} \cdot 7CH_3COOC_2H_5$, $MgTiCl_5 \cdot 6C_6H_5OH$, $MgTiCl_5 \cdot 100CH_3OH$, $MgTiCl_5$ -tetrahidrofurano, $MgTi_2Cl_{12} \cdot 7C_6H_5CN$, $MgTi_2Cl_{12} \cdot 6C_6H_5COOC_2H_5$, $MgTiCl_6 \cdot 2CH_3COOC_2H_5$, $MgTiCl_6 \cdot 6C_6H_5N$, $MgTiCl_5(OCH_3) \cdot 2CH_3COOC_2H_5$, $MgTiCl_5N(C_6H_5)_2 \cdot 3CH_3COOC_2H_5$, $MgTiBr_2Cl_4 \cdot 2(C_2H_5)_2O$, $MnTiCl_5 \cdot 4C_2H_5OH$, $Mg_3V_2Cl_{12} \cdot 7CH_3COOC_2H_5$, $MgZrCl_6 \cdot 4$ tetrahidrofurano. Otros catalizadores pueden incluir catalizadores catiónicos tales como $AlCl_3$, y otros catalizadores de cobalto y hierro bien conocidos en la técnica.

Los compuestos catalíticos de metal de transición de tipo convencional dados a conocer en esta memoria pueden estar activados con uno o más de los cocatalizadores de tipo convencional descritos más adelante.

60 Cocatalizadores y Otros Componentes

Los compuestos cocatalizadores de tipo convencional para los compuestos catalíticos de metal de transición de tipo convencional anteriores se pueden representar por la fórmula $M^3M^4_vX^2_cR^3_{b-c}$, en donde M³ es un metal de Grupo IA, IIA, IIB y IIIA de la Tabla Periódica de los Elementos; M⁴ es un metal del Grupo IA de la Tabla Periódica de los Elementos; v es un número de 0 a 1; cada X² es cualquier halógeno; c es un número de 0 a 3; cada R³ 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 cocatalíticos 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 del Grupo IA, IIA, IIB, o IIIA, tal como litio, sodio, berilio, bario, boro, aluminio, cinc, cadmio, y galio; k es igual a 1, 2 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 de compuestos cocatalizadores organometálicos de tipo convencional de los Grupos IA, IIA y IIIA útiles con los compuestos catalíticos de tipo convencional arriba descritos incluyen metil-litio, butil-litio, dihexil-mercurio, butil-magnesio, dietil-cadmio, bencil-potasio, dietil-cinc, tri-n-butil-aluminio, diisobutil-etilboro, dietil-cadmio, di-n-butil-cinc y tri-n-amilboro, y, en particular, los aluminio-alquilos, tales como tri-hexilaluminio, trietil-aluminio, trimetil-aluminio, y tri-isobutil-aluminio. Otros compuestos cocatalizadores de tipo convencional pueden incluir mono-organo-haluros e hidruros de metales del Grupo IIA, y mono- o di-organo-haluros e hidruros de metales del Grupo IHA. Ejemplos de tales compuestos cocatalizadores de tipo convencional pueden incluir bromuro de di-isobutilaluminio, dicloruro de isobutilboro, cloruro de metilmagnesio, cloruro de etilberilio, bromuro de etilcalcio, hidruro de di-isobutilaluminio, hidruro de metilcadmio, hidruro de dietilboro, hidruro de hexilberidio, hidruro de dipropilboro, hidruro de octilmagnesio, hidruro de butilcinc, hidruro de dicloroboro, hidruro de di-bromo-aluminio e hidruro de bromo-cadmio. 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.

Para los propósitos de esta memoria descriptiva de patente y las reivindicaciones adjuntas, los compuestos catalíticos convencionales excluyen los compuestos catalíticos de metaloceno expuestos más adelante.

25 Catalizadores de Metaloceno

Generalmente, los compuestos catalíticos de metaloceno pueden contener uno o más ligandos con inclusión de estructuras de ciclopentadienilo (Cp) o de tipo ciclopentadienilo u otra estructura funcional similar tal como pentadieno, ciclooctatetraenodilo e imidas. Debe ser entendido por un experto en la técnica que las referencias hechas en esta memoria a compuestos y/o sistemas catalíticos de metaloceno pueden referirse también a compuestos y/o sistemas catalíticos de tipo metaloceno. Como se utiliza en esta memoria, un sistema catalizador es una combinación de un compuesto catalítico y un cocatalizador o activador (descrito más adelante). Los compuestos de metaloceno típicos se describen generalmente como compuestos que contienen uno o más ligandos susceptibles de unión η -5 a un átomo de metal de transición, usualmente, ligandos o restos derivados de ciclopentadienilo, en combinación con un metal de transición seleccionado del Grupo 3 a 8, preferiblemente 4, 5 ó 6 o de las series de los lantánidos y actínidos de la Tabla Periódica de los Elementos. Ilustrativos de estos compuestos catalíticos y sistemas catalíticos de metaloceno se describen en, por ejemplo, las Patentes U.S. Nos. 4,530,914, 4,871,705, 4,937,299, 5,017,714, 5,055,438, 5,096, 867, 5,120,867, 5,124,418, 5,198,401, 5,210,352, 5,229,478, 5,264,405, 5,278,264, 5,278,119, 5,304,614, 5,324,800, 5,347,025, 5,350,723, 5,384,299, 5,391,790, 5,391,789, 5,399,636, 5,408,017, 5,491,207, 5,455,366, 5,534,473, 5,539,124, 5,554,775, 5,621,126, 5,684,098, 5,693,730, 5,698,634, 5,710,297, 5,712,354, 5,714,427, 5,714,555, 5,728,641, 5,728,839, 5,753,577, 5,767,209, 5,770,753 y 5,770,664. Asimismo, las descripciones de publicaciones europeas tales como EP-A-0 591 756, EP-A-0 520 732, EP-A-0 420 436, EP-B1 0 485 822, EP-B1 0 485 823, EP-A2-0 743 324 y EP-B1 0 518 092 y las publicaciones PCT WO 91/04257, WO 92/00333, WO 93/08221, WO 93/08199, WO 94/01471, WO 96/20233, WO 97/15582, WO 97/19959, WO 97/46567, WO 98/01455, WO 98/06759 y WO 98/011144 describen compuestos catalíticos y sistemas catalíticos de metaloceno típicos. Adicionalmente, los compuestos catalíticos de metaloceno pueden contener uno o más grupos lábiles unidos al átomo del metal de transición. Para los propósitos de esta memoria descriptiva de patente y las reivindicaciones adjuntas, el término "grupo lábil" puede hacer referencia a uno o más restos químicos, tales como un ligando, unido al átomo metálico central de un componente catalizador que puede ser abstraído del componente catalítico por un activador o cocatalizador, produciendo así una especie catalítica activa hacia la polimerización u oligomerización de olefinas.

Los ligandos Cp están representados generalmente por uno o más sistemas de enlace que comprenden n enlaces que pueden ser sistemas abiertos o sistemas anulares o uno o más sistemas condensados o una combinación de los mismos. Estos anillos o sistemas anulares están compuestos típicamente por átomos seleccionados de los átomos de los Grupos 13 a 16, seleccionándose preferiblemente los átomos del grupo constituido por carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, fósforo, boro y aluminio o una combinación de los mismos. Alternativamente, el o los anillos o sistemas anulares pueden estar compuestos por átomos de carbono tales como los ligandos ciclopentadienilo o estructuras de ligandos de tipo ciclopentadienilo (estructuras isolobulares a ciclopentadienilo). El átomo metálico puede seleccionarse de los Grupos 3 a 16 y las series lantánidos o actínidos de la Tabla Periódica de los Elementos, y seleccionarse de los Grupos 4 a 12 en otra realización, y seleccionarse de los Grupos 4, 5 y 6 en otra realización más particular, y seleccionarse de los átomos del Grupo 4 en otra realización adicional.

En una realización, los compuestos catalíticos de metaloceno se representan por la fórmula:



en donde cada uno de L^A y L^B están unidos al átomo metálico (M), y cada Q está unido al centro metálico, siendo n 0 o un número entero de 1 a 4, alternativamente 1 ó 2, y en otra realización 2.

- 5 En la fórmula (I), M es un metal de la Tabla Periódica de los Elementos y puede ser un átomo de los Grupos 3 a 12 o un metal de los átomos del Grupo de las series lantánidos y actínidos en una realización; seleccionarse del grupo constituido por Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, y Ni en otra realización; y seleccionarse del grupo constituido por los metales de transición de los Grupos 4, 5 ó 6 en otra realización adicional. En otras realizaciones ilustrativas, M es un metal de transición del Grupo 4 tal como Ti, Zr o Hf; seleccionarse del grupo de Zr y Hf en otra realización; y Zr en otra realización más particular. El estado de oxidación de M puede variar de 0 a +7 en una realización; y en otra realización, es +1, +2, +3, +4 ó +5; y en otra realización adicional ilustrativa es +2, +3 ó +4. Los grupos unidos a M son tales que los compuestos descritos más adelante en las fórmulas estructurales son eléctricamente neutros, a no ser que se indique otra cosa. El o los ligandos Cp forman al menos un enlace químico con el átomo metálico M para formar un compuesto catalítico de metaloceno. Los ligandos Cp son distintos de los grupos lábiles unidos al compuesto catalítico en el sentido de que los mismos no son muy propensos a sufrir reacciones de sustitución/abstracción.

Los grupos L^A y L^B de fórmula (I) son ligandos Cp, tales como ligandos cicloalcadienilo y análogos heterocíclicos. Los ligandos Cp comprenden típicamente átomos seleccionados del grupo constituido por átomos de los grupos 13 a 16, y más particularmente, los átomos que constituyen los ligandos Cp se seleccionan del grupo constituido por carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, fósforo, germanio, boro y aluminio y combinaciones de los mismos, en donde el carbono constituye al menos 50% de los miembros del anillo. Asimismo, L^A y L^B pueden ser cualquier otra estructura de ligando susceptible de enlaces η -5 a M, y alternativamente L^A y L^B pueden comprender uno o más heteroátomos, por ejemplo, nitrógeno, silicio, boro, germanio, y fósforo, en combinación con átomos de carbono para formar una estructura cíclica, por ejemplo, un ligando auxiliar heterociclopentadienilo. Adicionalmente, cada uno de L^A y L^B puede ser también otros tipos de ligandos con inclusión de aminas, fosfuros, alcóxidos, arilóxidos, imidas, carbóidos, boróidos, porfirinas, ftalocianinas, corrinas y otros poliazomacrociclos. Cada L^A y L^B puede ser del mismo o diferente tipo de ligando que está unido a M. Aún más particularmente, el o los ligandos Cp se seleccionan del grupo constituido por ligandos ciclopentadienilo sustituidos e insustituidos y ligandos isolobulares a ciclopentadienilo, ejemplos de los cuales incluyen ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo y otras estructuras. Ligandos ilustrativos adicionales pueden incluir ciclopentafenantrenilo, bencindenilo, octahidrofluorenilo, ciclooctatetraenilo, ciclopentaciclehadadeceno, fenantrindenilo, 3,4-benzofluorenilo, 9-fenilfluorenilo, 8-H-ciclopent[a]acenaftilenilo, 7-H-dibenzofluorenilo, indeno[1,2-9]antreno, tiofenoindenilo, tiofenofluorenilo, versiones hidrogenadas de los mismos (v.g., 4,5,6,7-tetrahidroindenilo, o "H4Ind"), versiones sustituidas de los mismos (como se describe con mayor detalle más adelante), y versiones heterocíclicas de los mismos, con inclusión de versiones hidrogenadas de los mismos. Cada L^A y L^B puede estar insustituido o sustituido con una combinación de grupos sustituyentes R. Ejemplos de grupos sustituyentes R incluyen uno o más del grupo seleccionado de hidrógeno, o radicales alquilo lineales, ramificados o radicales alquilo cíclicos, radicales alqueno, alquino o arilo o combinaciones de los mismos, halógenos, con inclusión de todos sus isómeros, por ejemplo butilo terciario, isopropilo. En realizaciones ilustrativas, los grupos sustituyentes R pueden contener 1 a 30 átomos de carbono u otros sustituyentes que tienen hasta 50 átomos distintos de hidrógeno que pueden estar sustituidos cada uno con halógenos o heteroátomos. Los grupos sustituyentes R alquilo o arilo pueden incluir grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo o fenilo con inclusión de todos sus isómeros, por ejemplo, butilo terciario, e isopropilo. Radicales hidrocarbilo halogenados pueden incluir radicales fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, yodopropilo, bromohexilo, clorobencilo y radicales organometaloideos sustituidos con hidrocarbilo con inclusión de trimetilsililo, trimetilgermilo, y metildietilsililo; y radicales organometaloideos sustituidos con halocarbilo que incluyen tris(trifluorometil)-sililo, metilbis(difluorometil)sililo, y bromometildimetilgermilo; y radicales boro disustituidos con inclusión de dimetilboro, por ejemplo; y radicales disustituidos que contienen pnictógeno o Grupo 15 con inclusión de metilamina, dimetilfosfina, difenilamina, y metilfenilfosfina; y radicales que contienen calcógenos o Grupo 16 con inclusión de metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, metilsulfuro, y etilsulfuro. Grupos R sustituyentes distintos de hidrógeno pueden incluir los átomos carbono, silicio, boro, aluminio, nitrógeno, fósforo, oxígeno, estaño, germanio con inclusión de olefinas, tales como sustituyentes olefinicamente insaturados que incluyen ligandos terminados en vinilo, por ejemplo but-3-enilo, prop-2-enilo, hex-5-enilo, 2-vinilo, o 1-hexeno. Asimismo, al menos dos grupos R, preferiblemente dos grupos R adyacentes pueden estar unidos para formar una estructura anular que tiene de 3 a 30 átomos seleccionados de carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo, silicio, germanio, boro o una combinación de los mismos. Asimismo, un grupo R tal como 1-butanilo puede formar un enlace con el metal M.

Los grupos lábiles Q de fórmula (I) son ligandos monoaniónicos lábiles unidos a M. Dependiendo del estado de oxidación de M, el valor para n es 0, 1 ó 2, tal que la fórmula (I) anterior representa un compuesto catalítico de metaloceno neutro, o un compuesto cargado positivamente. En una clase de realizaciones, Q puede comprender bases débiles tales como alquilos, alcóxidos, aminas, alquilaminas, fosfinas, alquilfosfinas, éteres, carboxilatos, dienos, radicales hidrocarbilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, arilos C_6 a C_{12} , alquilarilos C_7 a C_{20} , arilalquilos C_7 a C_{20} , hidruros o átomos de halógeno (v.g. Cl, Br o I) y combinaciones de los mismos. Otros ejemplos de radicales Q incluyen aquellos sustituyentes para R que se han descrito arriba e incluyen ciclohexilo, heptilo, tolilo, trifluorometilo, tetrametileno y pentametileno, metilideno, metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, bis(N-metilnilida), dimetilamida, y radicales dimetilfosfuro.

Adicionalmente, los compuestos catalíticos de metalloceno de la invención incluyen los de fórmula (I) donde L^A y L^B están puenteados uno a otro por un grupo formador de puente, A. Estos compuestos puenteados se conocen como compuestos catalíticos de metalloceno puenteados, representados por la fórmula (II):



en donde cada uno de L^A y L^B están unidos al centro metálico M, y cada Q está unido al centro metálico, siendo n 0 o un número entero de 1 a 4, alternativamente 1 ó 2, y en otra realización 2; los grupos L^A , L^B , M y Q son como se define en la fórmula (I); y el grupo divalente formador de puente A está unido a la vez a L^A y a L^B a través de al menos un enlace o resto divalente, cada uno.

Ejemplos del grupo formador de puente A de la fórmula (II) incluyen grupos divalentes formadores de puente que contienen al menos un átomo de los Grupos 13 a 16. En una posible realización, puede hacerse referencia al grupo formador de puente A como un resto divalente tal como carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, germanio y estaño o una combinación de los mismos. En otra realización, el grupo formador de puente A contiene átomos de carbono, silicio o germanio y en otra realización ilustrativa adicional, A contiene al menos un átomo de silicio o al menos un átomo de carbono. Otros ejemplos de grupos formadores de puente A se pueden representar por $R'_2C=$, $R'_2Si=$, $-(R')_2Si(R')_2Si-$, $-(R')_2Si(R')_2C-$, $R'_2Ge=$, $-(R')_2Si(R')_2Ge-$, $-(R')_2Ge(R')_2C-$, $R'N=$, $R'P=$, $-(R')_2C(R')N-$, $-(R')_2C(R')P-$, $-(R')_2Si(R')N-$, $-(R')_2Si(R')P-$, $-(R')_2Ge(R')N-$, $-(R')_2Ge(R')P-$, 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, átomo del Grupo 15 disustituido, átomo del Grupo 16 sustituido, o halógeno; o dos o más grupos R' pueden estar unidos para formar un anillo o sistema de anillos; e independientemente, cada Q puede ser un hidruro, hidrocarbilo sustituido o insustituido, lineal, cíclico o ramificado que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, halógeno, alcóxidos, arilóxidos, amidas, fosfuros, o cualquier otro ligando aniónico univalente o combinación de los mismos.

Se contempla también que, en una realización, los catalizadores de metalloceno de la invención incluyen sus isómeros estructurales u ópticos o enantioméricos (isómeros meso y racémicos) y mezclas de los mismos. En otras realizaciones, los compuestos de metalloceno de la invención pueden ser quirales y/o un compuesto catalítico de metalloceno puenteados. Adicionalmente, como se utiliza en esta memoria, un componente catalizador de metalloceno simple, puenteados, sustituido asimétricamente que tiene un isómero racémico y/o meso no constituye en sí mismo al menos dos componentes catalíticos de metalloceno puenteados diferentes.

Catalizadores que Contienen Grupo 15

Un aspecto de la presente invención incluye el uso de componentes catalíticos "que contienen Grupo 15" sea solos o para uso con un metalloceno u otro componente catalizador de polimerización de olefinas. Generalmente, los componentes catalíticos que contienen Grupo 15 pueden incluir complejos de átomos metálicos de los Grupos 3 a 12, en donde el átomo metálico tiene un número de coordinación de 2 a 8, incluyendo el resto o restos de coordinación al menos dos átomos del Grupo 15, y hasta 4 átomos del Grupo 15. En una realización, el componente catalítico que contiene Grupo 15 es un complejo de un metal del Grupo 4 y de uno a cuatro ligandos tal que el metal del Grupo 4 tiene un número de coordinación de al menos 2, incluyendo el resto o restos de coordinación al menos dos nitrógenos. Compuestos representativos que contienen Grupo 15 se dan a conocer, por ejemplo, en WO 99/01460, EP A1 0 893 454, Patente U.S. No. 5,318,935, Patente U.S. No. 5,889,128, Patente U.S. No. 6,333,389 B2 y Patente U.S. No. 6,271,325 B1.

En una clase de realizaciones, los componentes catalíticos que contienen Grupo 15 pueden incluir complejos iminofenol del Grupo 4, complejos bis(amida) del Grupo 4, y complejos piridil-amida del Grupo 4 que son activos para la polimerización de olefinas en cualquier proporción. En una posible realización, el componente catalítico que contiene Grupo 15 puede incluir un compuesto bisamida tal como $[(2,3,4,5,6 \text{ Me}_5\text{C}_6)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBz}_2$ (de Boulder Chemical).

Catalizadores Mixtos

Está también dentro del alcance de esta invención que un tipo de compuesto catalítico arriba descrito puede combinarse con otro tipo de compuesto catalítico descrito en esta memoria con uno o más activadores o métodos de activación descritos más adelante.

Está contemplado adicionalmente por la invención que otros catalizadores pueden combinarse con los compuestos catalíticos de metalloceno de la invención. Por ejemplo, véanse las Patentes U.S. Nos. 4.937.299, 4.935.474, 5.281.679, 5.359.015, 5.470.811, y 5.719.241.

En otra realización de la invención, uno o más compuestos catalíticos sistemas catalíticos de metalloceno o pueden utilizarse en combinación con uno o más compuestos catalíticos o sistemas catalíticos de tipo convencional. Ejemplos 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 and 5,767,031 y la Publicación PCT WO 96/23010, publicada en fecha 1 de agosto de 1996.

5 Adicionalmente, se contempla que dos o más catalizadores de metal de transición de tipo convencional pueden combinarse con uno o más cocatalizadores de tipo convencional. Ejemplos de catalizadores de metal de transición de tipo convencional mixtos se describen por ejemplo en las Patentes U.S. Nos. 4,154,701, 4,210,559, 4,263,422, 4,672,096, 4,918,038, 5,198,400, 5,237,025, 5,408,015 y 5,420,090.

10 Activadores y Métodos de Activación para Compuestos Catalíticos

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

15 Generalmente, los catalizadores pueden contener un ligando aniónico formal, tal como hidruro o hidrocarbilo, con un sitio de coordinación adyacente (cis) accesible a un monómero insaturado. La coordinación de un monómero insaturado al sitio de coordinación cis permite una reacción de inserción migratoria para formar un metal-alquilo. La repetición de este proceso causa el crecimiento de la cadena asociado con oligomerización y/o polimerización. Un activador es por tanto cualquier combinación de reactivos que facilita la formación de un compuesto de metal de transición que contiene olefina cis coordinada e hidruro o hidrocarbilo.

20 Cuando el compuesto de metal de transición contiene al menos un ligando hidruro o hidrocarbilo, la activación puede conseguirse por eliminación de ligando(s) formal(es) aniónico(s) o neutro(s), de afinidad de fijación mayor que el monómero insaturado. Este proceso de eliminación, denominado también abstracción, puede tener una velocidad cinética que es de primer orden o no de primer orden con respecto al activador. Los activadores que eliminan ligandos aniónicos se conocen como activadores ionizantes. Alternativamente, los activadores que eliminan ligandos neutros se conocen como activadores no ionizantes. Los activadores pueden ser ácidos fuertes de Lewis que pueden jugar el papel de un activador ionizante o no ionizante.

30 Cuando el compuesto de metal de transición no contiene al menos un ligando hidruro o hidrocarbilo, entonces la activación puede ser un proceso de un solo paso o de pasos múltiples. Un paso en este proceso incluye la coordinación de un grupo hidruro o hidrocarbilo al compuesto metálico. Un paso de activación separado es la eliminación de ligandos aniónicos o neutros de afinidad de fijación mayor que el monómero insaturado. Estos pasos de activación pueden tener lugar en presencia de una olefina y pueden ocurrir en serie o en paralelo. Es posible más de una secuencia de pasos de activación para conseguir la activación.

40 El activador puede actuar también para coordinar un grupo hidruro o hidrocarbilo al compuesto metálico de transición. Cuando el compuesto metálico de transición no contiene al menos un ligando hidruro o hidrocarbilo pero contiene al menos un ligando de grupo funcional, la activación puede efectuarse por sustitución del grupo funcional con un grupo hidruro, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido. Esta sustitución puede efectuarse con reactivos hidruro o alquilo apropiados de los elementos de los Grupos 1, 2, 12, 13 que se conocen en la técnica. Para conseguir la activación, puede ser necesario eliminar también ligandos aniónicos o neutros con afinidad de fijación superior que el monómero insaturado.

45 Los activadores de alumoxano y aluminio-alquilo son capaces de alquilación y activación por abstracción.

50 El activador puede actuar también para coordinar un grupo hidruro o hidrocarbilo al compuesto metálico de transición. Si el compuesto metálico de transición no contiene ligandos aniónicos, entonces un hidruro, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido puede coordinarse a un metal utilizando reactivos electrófilos de transferencia de protón o alquilo representados por $H^+(LB)_nA^-$, $(R^o)^+(LB)_nA^-$. R^o puede ser un hidrocarbilo o un hidrocarbilo sustituido; LB es una base de Lewis, y en donde $n = 0, 1$ ó 2 . Ejemplos de bases de Lewis preferidas son dietil-éter, dimetil-éter, etanol, metanol, agua, acetonitrilo, N,N-dimetilanilina. A^- es un anión, preferiblemente un hidrocarburo sustituido, un grupo funcional, o un anión no coordinante. Ejemplos de A^- pueden incluir haluros, carboxilatos, fosfatos, sulfatos, sulfonatos, boratos, aluminatos, alcóxidos, tioalcóxidos, hidrocarburos aniónicos sustituidos, y complejos aniónicos de metales.

60 Otros activadores incluyen los descritos en WO 98/07515 tales como tris(2,2',2"-nonafluorobifenil)fluoroaluminato. Combinaciones de activadores están contempladas también por la invención, por ejemplo, alumoxanos y activadores ionizantes en combinaciones, véanse por ejemplo, EP-B1 0573120, WO 94/07928 y WO 95/14044 y las Patentes U.S. Nos. 5.153.157 y 5.453.410. WO 98/09996 describe la activación de compuestos catalíticos de metaloceno con 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 de órgano-boro-aluminio. EP-B1-0781299 describe la utilización de una sal de sillio en combinación con un anión compatible no-coordinante. WO 2007/024773 sugiere el uso de soportes activadores que pueden comprender un óxido sólido tratado químicamente, mineral de arcilla, mineral de silicato, o

cualquier combinación de los mismos. Asimismo, métodos de activación tales como el uso de radiación (véase EP-B1-0615981), u oxidación electroquímica se contemplan también con métodos de activación para los propósitos de convertir el compuesto catalítico neutro de metaloceno o precursor 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, y 5.869.723, y en PCT WO 98/32775.

Activadores de Aluminoxano y Aluminio-Alquilo

En una realización, pueden utilizarse activadores de alumoxanos como activador en la composición catalítica 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 alquilalumoxanos y alquilalumoxanos modificados son adecuados como activadores del catalizador, particularmente cuando el ligando abstraible es un haluro. También pueden utilizarse mezclas de alumoxanos y alumoxanos modificados diferentes. Para descripciones más detalladas, véanse las Patentes U.S. Nos. 4,665,208, 4,952,540, 5,041,584, 5,091,352, 5,206,199, 5,204,419, 4,874,734, 4,924,018, 4,908,463, 4,968,827, 5,329,032, 5,248,801, 5,235,081, 5,157,137, 5,103,031 y EP 0 561 476 A1, EP 0 279 586 B1, EP 0 594 218 A1 y WO 94/10180.

Cuando el activador es un alumoxano (modificado o no modificado), algunas realizaciones seleccionan la cantidad máxima de activador en un exceso molar de Al/M de 5.000 veces sobre el precursor del catalizador (por sitio catalítico del metal). La proporción mínima de activador a precursor del catalizador es una ratio molar de 1:1.

Los alumoxanos pueden producirse por la hidrólisis del compuesto respectivo de trialquilaluminio; MMAO puede producirse por la hidrólisis de trimetilaluminio y un trialquilaluminio 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 preparación de alumoxano y alumoxanos modificados, ejemplos de los cuales se describen, por ejemplo, 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, WO 94/10180 y WO 99/15534. Puede ser preferible utilizar un metilalumoxano visualmente transparente. Un alumoxano turbio o gelificado puede filtrarse para producir una solución clara o puede decantarse un alumoxano claro de la solución turbia. Otro alumoxano es un cocatalizador metil-alumoxano modificado (MMAO) tipo 3A (disponible comercialmente de Akzo Chemicals, Inc. bajo el nombre comercial Modified Metilalumoxane type 3A, descrito en la Patente U.S. No. 5.041.584).

Compuestos de aluminio-alquilo u organoaluminio que pueden utilizarse como activadores (o agentes de barrido) incluyen trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, y tri-n-octilaluminio.

Activadores Ionizantes

Está dentro del alcance de esta invención utilizar un activador ionizante o estequiométrico, neutro o iónico, tal como tri(n-butil)amonio-tetraquis(pentafluofenil)boro, un precursor metaloideo de trisperfluorofenil-boro o un precursor metaloideo de trisperfluoronaftil-boro, aniones heteroborano polihalogenados (véase, por ejemplo, WO 98/43983), ácido bórico (véase, por ejemplo, Patente U.S. No. 5.942.459) o una combinación de los mismos. Está también dentro del alcance de esta invención la utilización de activadores neutros o iónicos solos o en combinación con alumoxano o activadores alumoxano modificados.

Ejemplos de activadores estequiométricos neutros pueden incluir boro tri-sustituido, teluro, aluminio, galio e indio o mezclas de los mismos. Los tres grupos sustituyentes pueden seleccionarse independientemente cada uno del grupo de alquilos, alquenos, halógeno, alquilos sustituidos, arilos, haluros de arilo, alcoxi y haluros. Preferiblemente, los tres grupos sustituyentes se pueden seleccionar independientemente del grupo de halógeno, arilos mono o multicíclicos (incluidos los halosustituidos), alquilos, y compuestos alqueno y mezclas de los mismos; en una clase de realizaciones se trata de grupos alqueno que tienen 1 a 20 átomos de carbono, grupos alquilo que tienen 1 a 20 átomos de carbono, grupos alcoxi que tienen 1 a 20 átomos de carbono y grupos arilo que tienen 3 a 20 átomos de carbono (con inclusión de arilos sustituidos). Alternativamente, los tres grupos son alquilos que tienen grupos de 1 a 4 carbonos, fenilo, naftilo o mezclas de los mismos. En otras realizaciones, los tres grupos son grupos arilo halogenados, preferiblemente fluorados. En otras realizaciones ilustrativas adicionales, el activador estequiométrico neutro es trisperfluorofenil-boro o trisperfluoronaftil-boro.

Los compuestos activadores estequiométricos iónicos pueden contener un protón activo, o algún otro catión asociado con, pero no coordinado, o coordinado sólo débilmente, al ion restante del compuesto ionizante. Tales compuestos se describen, por ejemplo, en las Publicaciones Europeas EP-A-0 570 982, EP-A-0 520 732, EP-A-0 495 375, EP-B1-0 500 944, EP-A-0 277 003 y EP-A-0 277 004, y las Patentes U.S. Nos. 5,153,157, 5,198,401, 5,066,741, 5,206,197, 5,241,025, 5,384,299 y 5,502,124 y Solicitud de Patente U.S. Ser. No. 08/285,380, presentada el 3 de agosto de 1994.

A modo de ejemplo, los activadores pueden incluir un componente catión y un componente anión, y pueden representarse por la fórmula siguiente:



W^{f+} es un componente catiónico que tiene la carga $F+$; NCA^{h-} es un anión no coordinante que tiene la carga $h-$; f es un número entero de 1 a 3; h es un número entero de 1 a 3; g y h están constreñidos por la relación: $(g) \times (f) = (h) \times (i)$. El componente catiónico, (W^{f+}) puede incluir ácidos de Bronsted tales como protones o bases de Lewis protonizadas o ácidos de Lewis reducibles capaces de protonizar o abstraer un resto, tal como un alquilo o arilo, de un metaloceno análogo o precursor de catalizador que contiene Grupo 15, dando como resultado una especie metálica catiónica de transición.

En una realización ilustrativa, los activadores incluyen un componente catiónico y uno aniónico, y pueden representarse por la fórmula siguiente: $(LB-H^f)_g(NCA^{h-})_i$, en donde LB es un base de Lewis neutra; H es hidrógeno; NCA^{h-} es un anión no coordinante que tiene la carga $h-$; f es un número entero de 1 a 3; h es un número entero de 1 a 3; g y h están constreñidos por la relación: $(g) \times (f) = (h) \times (i)$.

El catión activador (W^{f+}) puede ser un ácido de Bronsted, $(LB-H^f)$, capaz de donar un protón al precursor catalítico de metal de transición dando como resultado un catión de metal de transición, con inclusión de amonios, oxonios, fosfonios, sililios y mezclas de los mismos, preferiblemente 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 dimetiléter, dietiléter, tetrahidrofurano y dioxano, sulfonios de tioéteres, tales como dietil-tioéteres y tetrahidrotiofeno y mezclas de los mismos.

El catión activador (W^{f+}) puede ser también un resto de abstracción tal como plata, carbonios, tropilio, carbenios, ferrocenios y mezclas, preferiblemente carbenios y ferrocenios. Muy preferiblemente (W^{f+}) es trifenil-carbonio o N,N-dimetilnilinio.

El componente anión (NCA^{h-}) incluye los que tienen la fórmula $[T^j-Q_k]^{h-}$ en donde j es un número entero de 1 a 3; k es un número entero de 2 a 6; $k-j=h$; T es un elemento seleccionado del Grupo 13 ó 15 de la Tabla Periódica de los Elementos, preferiblemente 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, en donde Q puede tener hasta 20 átomos de carbono con la condición 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, y alternativamente cada Q puede ser un grupo arilo fluorado, y en otra realización, cada Q es un grupo arilo pentafluorilo. Ejemplos de (NCA^{h-}) adecuados incluyen también compuestos diborados como se describen en la Patente U.S. No. 5.447.895.

Aniones adecuados adicionales se conocen en la técnica y serán adecuados para uso con los catalizadores de la invención. Véase, por ejemplo, la Patente U.S. No. 5.278.119 y los artículos de revisión por S.H. Strauss, "The Search for Larger and More Weakly Coordinating Anions", Chem. Rev., 93, 927 942 (1993) y C. A. Reed, "Carboranes: A New Class of Weakly Coordinating Anions for Strong Electrophiles, Oxidants and Superacids", Acc. Chem. Res., 31, 133 139 (1998).

Ejemplos ilustrativos de compuestos de boro que pueden utilizarse como cocatalizadores de activación en la preparación de los catalizadores mejorados de esta invención son sales de amonio tri-sustituidas tales como: 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, tetrafenilborato de N,N-dietilnilinio, tetrafenilborato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilnilinio), tetraquis(pentafluorofenil)borato de trimetilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(sec-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilnilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilnilinio, tetraquis-(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilnilinio), tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trimetilamonio, tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trietilamonio, tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tripropilamonio, tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tri(sec-butil)amonio, tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilnilinio, tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dietilnilinio, y tetraquis-(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilnilinio); sales de dialquilamonio tales como: tetraquis(pentafluorofenil)borato de di-(isopropil)amonio, y tetraquis(pentafluorofenil)borato de dicitlohexilamonio; y sales de fosfonio tri-sustituidas tales como: tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(o-tolil)fosfonio, y tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfonio.

En una realización posible, el fenilestequiométrico iónico es tetra(perfluorofenil)borato de N,N-dimetilnilinio o tetra(perfluorofenil)borato de trifenilcarbenio.

Se contempla también un método de activación que utiliza compuestos iónicos ionizantes que no contienen un protón activo pero son capaces de producir un catión catalizador de metaloceno y su anión no coordinante, y se describen por ejemplo en EP-A-0 426 637, EP-A-0 573 403 y en la Patente U.S. No. 5.387.568.

5 El término "anión no coordinante" (NCA) significa un anión que o bien no se coordina a dicho catión o que está sólo débilmente coordinado a dicho catión, permaneciendo por tanto suficientemente lábil para ser desplazado por una base de Lewis neutra. Aniones no coordinantes "compatibles" son aquéllos que no se degradan hasta neutralidad cuando se descompone el complejo formado inicialmente. Aniones no coordinantes útiles conforme a esta invención
10 son aquéllos que son compatibles, estabilizan el catión metálico equilibrando su carga iónica, pero retienen suficiente labilidad para hacer posible el desplazamiento por un monómero etilénica o acetilénicamente insaturado durante la polimerización. Estos tipos de cocatalizadores pueden utilizar tri-isobutil-aluminio o tri-octil-aluminio como agente de barrido.

15 Los procesos de la presente invención pueden emplear también compuestos cocatalizadores o compuestos activadores que son inicialmente ácidos de Lewis neutros pero forman un complejo metálico catiónico y un anión no coordinante, o un complejo de ion híbrido después de reacción con los componentes de la invención. Por ejemplo, tris(pentafluorofenil)boro o aluminio actúan para abstraer un ligando hidrocarbilo o ligando hidruro a fin de producir un complejo metálico catiónico de la invención y estabilizar el anión no coordinante, véase EP-A-0 427 697 y EP-A-0
20 520 732 para ilustración de compuestos de metaloceno análogos del Grupo 4. Asimismo, véanse los métodos y compuestos de EP-A-0 495 375. Para formación de complejos híbridos utilizando compuestos análogos del Grupo 4 véanse las Patentes U.S. Nos. 5.624.878, 5.486.632, y 5.527.929.

25 Ácidos de Lewis neutros adicionales se conocen en la técnica y son adecuados para abstracción de ligandos aniónicos. Véase, por ejemplo, el artículo de revisión por E. Y.-X. Chen y T. J. Marks, "Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure-Activity Relationships", Chem. Rev., 100, 1391-1434 (2000).

30 Cuando el compuesto de metal de transición no contiene al menos un ligando hidruro o hidrocarbilo pero contiene al menos un ligando de grupo funcional, tal como los ligandos cloruro, amido o alcoxi, y el o los ligandos de grupo funcional no son capaces de abstracción ionizante discreta con los compuestos ionizantes precursores aniónicos, estos ligandos de grupo funcional pueden convertirse por reacciones conocidas de alquilación con compuestos organometálicos tales como hidruros o alquilos de litio o aluminio, alquilalumoxanos, reactivos de Grignard. Véase por ejemplo EP-A-0 500 944, EP-A-1-0 570 982 y EP-A-1-0 612 768 para procesos análogos que describen la
35 reacción de compuestos de alquil-aluminio con compuestos metaloceno disustituidos con haluro análogos antes de o con adición de compuestos precursores aniónicos activadores no coordinantes.

Otros activadores

40 Los activadores son típicamente ácidos fuertes de Lewis que pueden jugar el papel de activador ionizante o no ionizante. Los activadores descritos previamente como activadores ionizantes pueden utilizarse también como activadores no ionizantes.

45 La abstracción de ligandos neutros formales puede realizarse con ácidos de Lewis que exhiben afinidad para los ligandos neutros normales. Estos ácidos de Lewis están típicamente insaturados o débilmente coordinados. Ejemplos de activadores no ionizantes pueden incluir $R^{10}(R^{11})_3$, donde R^{10} es un elemento del Grupo 13 y R^{11} es un grupo hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, o grupo funcional. Típicamente, R^{11} es un areno o areno perfluorado. Los activadores no ionizantes pueden incluir también compuestos de metales de transición débilmente coordinados tales como complejos olefínicos de valencia baja. Ejemplos de activadores no ionizantes incluyen BMe_3 , BEt_3 ,
50 $B(iBu)_3$, BPh_3 , $B(C_6F_5)_3$, $AlMe_3$, $AlEt_3$, $Al(iBu)_3$, $AlPh_3$, $B(C_6F_5)_3$, alumoxano, $CuCl$, $Ni(1,5\text{-ciclooctadieno})_2$.

55 Ácidos de Lewis neutros adicionales se conocen en la técnica y serán adecuados para abstracción de ligandos neutros. Véase, por ejemplo, el artículo de revisión por E. Y.-X. Chen y T. J. Marks, "Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure-Activity Relationships", Chem. Rev., 100, 1391-1434 (2000).

60 Activadores no ionizantes ilustrativos incluyen $R^{10}(R^{11})_3$, donde R^{10} es un elemento del Grupo 13 y R^{11} es un grupo hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, o grupo funcional. Típicamente, R^{11} es un areno o areno perfluorado. Activadores no ionizantes alternativos incluyen $B(R^{12})_3$, donde R^{12} es un areno o areno perfluorado. Otros activadores no ionizantes incluyen $B(C_6H_5)_3$ y $B(C_6F_5)_3$. Un activador no ionizante particularmente preferido es $B(C_6F_5)_3$. Activadores más preferidos son activadores ionizantes y no ionizantes basados en perfluoroaril-borano y perfluoroaril-boratos tales como $PhNMe_2H^+B(C_6F_5)_4^-$, $(C_6H_5)_3C^+B(C_6F_5)_4^-$, y $B(C_6F_5)_3$.

65 Cuando los cationes de los precursores de aniones no coordinantes son ácidos de Bronsted tales como protones o bases de Lewis protonizadas (con exclusión del agua), o ácidos de Lewis reducibles tales como cationes ferrocenio o plata, o cationes de metal alcalino o alcalinotérreo tales como los de sodio, magnesio o litio, la ratio molar de

precursor de catalizador a activador puede ser cualquier ratio. Combinaciones de los compuestos activadores descritos pueden utilizarse también para activación. Por ejemplo, puede utilizarse tris(perfluorofenil)boro con metilalumoxano.

5 En general, los compuestos precursores y el activador se combinan en ratios de 1000:1 a 0,5:1. En una realización, los compuestos precursores y el activador se combinan en una ratio de 300:1 a 1:1, alternativamente 150:1 a 1:1; para boranos, boratos, aluminatos la ratio es 1:1 a 10:1 y para compuestos de alquil-aluminio (tales como cloruro de dietilaluminio combinado con agua) la ratio es 0,5:1 a 10:1.

10 A veces, pueden estar presentes dos o más compuestos precursores del catalizador. En algunas realizaciones, la ratio del primer compuesto precursor del catalizador al segundo o compuestos precursores del catalizador adicionales es 5:95 a 95:5, alternativamente 25:75 a 75:25, y en otra realización 40:60 a 60:40.

15 Las composiciones catalíticas de esta invención pueden incluir un material soporte o portador. Por ejemplo, el uno o más componentes del catalizador y/o uno o más activadores pueden estar depositados sobre, en contacto con, vaporizados con, unidos a, o incorporados en, adsorbidos o absorbidos en, o sobre, uno o más soportes o portadores.

20 El material soporte es cualquiera de los materiales soporte convencionales. El material soporte puede ser un material soporte poroso, por ejemplo, talco, óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos. Otros materiales soporte pueden incluir materiales soporte resinosos tales como poliestireno, soportes orgánicos funcionalizados o reticulados, tales como poliolefinas de poliestireno-divinilbenceno o compuestos polímeros, zeolitas, arcillas, o cualquier otro material soporte orgánico o inorgánico o mezclas de los mismos.

25 Materiales soporte ilustrativos tales como óxidos inorgánicos incluyen óxidos de metales del Grupo 2, 3, 4, 5, 13 ó 14. Los soportes preferidos incluyen sílice, que puede estar deshidratada o no, sílice de combustión, alúmina (véase, por ejemplo, WO 99/60033), sílice-alúmina y mezclas de los mismos. Otros soportes útiles incluyen magnesia, titania, circonia, 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). Pueden utilizarse también combinaciones de estos materiales soporte, por ejemplo, sílice-cromo, sílice-alúmina, sílice-titania. Materiales soporte adicionales pueden incluir los polímeros acrílicos porosos descritos en EP 0 767 184 B1. Otros materiales soporte incluyen nanocomposiciones como se describen en WO 99/47598, aerogeles como se describen en WO 99/48605, esferulitos como se describen en la Patente U.S. No. 5.972.510 y perlas de polímero como se describen en WO 99/50311.

35 El material soporte, tal como un óxido inorgánico, puede tener una superficie específica comprendida en el intervalo de 10 a 700 m²/g, volumen de poros en el intervalo de 0,1 a 4,0 cm³/g y tamaño medio de partícula en el intervalo de 5 a 500 μm. Más preferiblemente, la superficie específica del material soporte está comprendida en el intervalo de 50 a 500 m²/g, volumen de poros de 0,5 a 3,5 cm³/g y tamaño medio de partícula de 10 a 200 μm. Muy preferiblemente, la superficie específica del material soporte está comprendida en el intervalo de 100 a 400 m²/g, el volumen de poros es 0,8 a 3,0 cm³/g y el tamaño medio de partícula es de 5 a 100 nm. El tamaño medio de poro del portador de la invención tiene típicamente un tamaño de poro en el intervalo de 1 a 100 nm (10 a 1000 Å), alternativamente 5 a 50 nm (50 a 500 Å), y en alguna realización 7,5 a 35 nm (75 a 350 Å).

Métodos para Soporte

45 Los compuestos catalíticos y sistemas catalíticos de metaloceno arriba descritos así como compuestos catalíticos y sistemas catalíticos de metal de transición de tipo convencional se pueden combinar con uno o más materiales soporte o portadores utilizando uno de los métodos de soporte bien conocidos en la técnica o como se describen a continuación. En una posible realización, el método de la invención utiliza un catalizador, tal como un catalizador de metaloceno o de metal de transición de tipo convencional, en forma soportada. Por ejemplo, en otra realización, un compuesto catalítico o sistema catalítico de metaloceno está en forma soportada, por ejemplo depositado sobre, en contacto con, o incorporado en, adsorbido o absorbido en, o sobre, un soporte o portador.

55 Los términos "soporte" o "portador" se utilizan intercambiamente y son cualquier material soporte, con inclusión de un material soporte poroso, por ejemplo, talco, óxidos inorgánicos, y cloruros inorgánicos. Otros portadores incluyen materiales soporte resinosos tales como poliestireno, soportes orgánicos funcionalizados o reticulados, tales como poliolefinas poliestireno-divinilbenceno u otros compuestos polímeros, o cualquier otro material soporte orgánico o inorgánico, o mezclas de los mismos.

60 Los óxidos inorgánicos pueden incluir óxidos de metales del Grupo 2, 3, 4, 5, 13 ó 14. Los soportes pueden incluir sílice, alúmina, sílice-alúmina, cloruro de magnesio, y mezclas de los mismos. Otros soportes útiles pueden incluir magnesia, titania, circonia, montmorillonita (véase por ejemplo, EP-B1 0 511 665), y otras arcillas y nanoarcillas, grafito, y zeolitas. Pueden utilizarse también combinaciones de estos materiales soporte, por ejemplo, sílice-cromo, sílice-alúmina, y sílice-titania.

65

En una realización, el portador, tal como un óxido inorgánico, puede tener una superficie específica en el intervalo de 10 a ... m²/g, un volumen de poros en el intervalo de 0,1 a 4,0 cm³/g y un tamaño medio de partícula en el intervalo de 1 a 500 µm. Alternativamente, la superficie específica del portador puede estar comprendida en el intervalo de 50 a 500 m²/g, volumen de poros de 0,5 a 3,5 cm³/g y tamaño medio de partícula de 10 a 200 µm. En otra realización, la superficie específica del portador está comprendida en el intervalo de 100 a 400 m²/g, volumen de poros de 0,8 a 3,0 cm³/g y el tamaño medio de partícula es de 5 a 100 µm. En otra realización ilustrativa adicional, el tamaño medio de poro del portador es de 1 a 50 µm. El tamaño medio de poro del portador de la invención tiene típicamente un tamaño de poro en el intervalo de 1 a 100 nm (10 a 1000 Å), preferiblemente 5 a 50 nm (50 a 500 Å), y muy preferiblemente 7,5 a 35 nm (75 a 350 Å).

En una realización, los compuestos catalíticos de metaloceno de la invención pueden estar soportados sobre el mismo soporte o soportes separados junto con un activador, o el activador puede utilizarse en forma no soportada, o puede estar depositado sobre un soporte diferente de los compuestos catalíticos de metaloceno soportados de la invención, o cualquier combinación de los mismos. Esto puede realizarse por cualquier método conocido comúnmente en la técnica.

Existen varios otros métodos en la técnica para soportar un compuesto catalítico de polimerización o sistema catalítico de la invención. Por ejemplo, el compuesto catalítico de metaloceno de la invención puede contener un ligando polímero combinado como se describe, por ejemplo, en la Patente U.S. No. 5.770.755; el sistema catalítico de metaloceno de la invención puede estar secado por pulverización como se describe, por ejemplo en la Patente U.S. No. 5.648.310; el soporte utilizado con el sistema catalizador de metaloceno de la invención puede estar funcionalizado como se describe en la Publicación Europea EP-A-0 802 203, o se selecciona al menos un sustituyente o grupo lábil como se describe en la Patente U.S. No. 5.688.880.

En una realización, la invención proporciona un sistema catalizador de metaloceno soportado que puede eliminar el uso de cualesquiera agentes antiestáticos o modificadores de la superficie que se utilizan típicamente en la preparación de los sistemas catalíticos soportados. Como se utiliza en esta memoria, "modificadores de la superficie" puede incluir compuestos tales como aminas etoxiladas (v.g. IRGASTAT AS-990, de Ciba), mercaptanos (v.g., octilmercaptano), surfactantes, sulfonatos, cationes del Grupo 1 ó 2, y otros aditivos orgánicos e inorgánicos que se añaden a la composición catalítica (metaloceno, activador y material soporte) o directamente al reactor para mejorar la eficiencia del reactor, por ejemplo por reducción del ensuciamiento o estratificación del polímero sobre las superficies internas del reactor, o por reducción del riesgo de formación de trozos gruesos (mayores que 1 ó 2 cm diámetro/longitud) del polímero. El modificador de la superficie excluye los compuestos activadores, y de hecho, los modificadores de la superficie pueden inhibir la actividad del catalizador.

Un método para producción del sistema catalítico de metaloceno soportado de la invención se describe como sigue: el compuesto catalítico de metaloceno se prepara en forma de lechada en un líquido para formar una solución de metaloceno y se forma una solución separada que contiene un activador y un líquido. El líquido puede ser cualquier disolvente compatible u otro líquido capaz de formar una solución con los compuestos catalíticos de metaloceno y/o el activador de la invención. En una realización, el líquido es un hidrocarburo cíclico alifático o aromático. Las soluciones de compuesto catalítico de metaloceno y activador se mezclan uno con otra y se añaden a un soporte poroso, o se añade el soporte poroso a las soluciones de tal modo que el volumen total de la solución de compuesto catalítico de metaloceno y la solución de activador o el compuesto catalítico de metaloceno y la solución de activador es menor que 4 veces el volumen de poros del soporte poroso, más preferiblemente menor que 3 veces, aún más preferiblemente menor que 2 veces; siendo los intervalos desde 1,1 veces a 3,5 veces de intervalo y estando comprendidos muy preferiblemente en el intervalo de 1,2 a 3 veces. El sistema catalítico de metaloceno soportado puede formarse por otros métodos adecuados conocidos en la técnica.

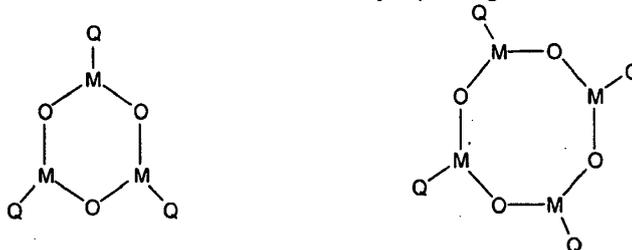
En una clase de realizaciones de la invención, una o más olefinas o alfa-olefina(s), tales como etileno, propileno o combinaciones de los mismos, con inclusión de otros comonomeros, se prepolimerizan en presencia del sistema catalítico de la invención antes de la polimerización principal. La prepolimerización puede realizarse por lotes o continuamente en fase gaseosa, solución, o lechada, incluso a presiones elevadas. La prepolimerización puede tener lugar con cualquier monómero olefínico o combinación y/o en presencia de cualquier agente controlador del peso molecular. Para ejemplos de procedimientos de prepolimerización, véanse las Patentes U.S. Nos. 4,748,221, 4,923,833, 4,921,825, 5,283,278 y 5,705,578, EP-B-0279 863 y WO 97/44371.

Un sistema de catalizador prepolimerizado para los propósitos de esta memoria descriptiva de patente y las reivindicaciones adjuntas es un sistema de catalizador soportado, de acuerdo con una clase de realizaciones.

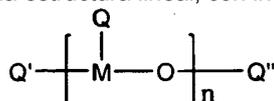
60 Compuestos Poli-Oxo-Carboxilato Metálico

Los compuestos poli-oxo-carboxilato metálicos pueden ser adecuados para uso de acuerdo con la presente invención como aditivo de continuidad (CA). "Compuesto poli-oxo-carboxilato metálico" es cualquier compuesto lineal o cíclico con al menos un grupo ácido (v.g. di-, tri- o múltiple) carboxílico y al menos un átomo metálico de los Grupos 2 a 14.

En una clase de realizaciones, el compuesto poli-oxo-carboxilato metálico puede tener la fórmula $(MQO)_n$. El mismo puede existir como una estructura cíclica, con inclusión de los ejemplos siguientes:



- 5 En otra clase de realizaciones ilustrativas, el compuesto poli-oxo-carboxilato metálico puede tener la fórmula $(MQO)_nQ'Q''$. El mismo puede existir como una estructura lineal, con inclusión del ejemplo siguiente:



- 10 En las fórmulas anteriores, M es un metal de los Grupos 2 a 14 de acuerdo con una clase de realizaciones y en otras realizaciones se selecciona del grupo de Al, Mg, Ca, Sr, Sn, Ti, V, Ba, Zn, Cd, Hg, Mn, Fe, Co, Ni y Pd; O es oxígeno; Q es un resto carboxilato, donde el ligando carboxilato puede tener 2-24 átomos de carbono y puede incluir acetato, propionato, butirato, valerato, pivalato, caproato, isobutilacetato, t-butilacetato, caprilato, heptanato, pelargonato, undecanoato, oleato, octoato, palmitato, miristato, margarato, estearato, aracato, tercosanoato; Q' puede ser Q o cualquier grupo R y Q'' puede ser H, R-C(O)-R en donde R es un radical hidrocarbilo que tiene 2-100
- 15 átomos de carbono con inclusión de alquilo, arilo, aromático, alifático, cíclico, saturado, insaturado; n puede ser un número entero de 3 a 25. Ejemplos de R incluyen alquilo, cicloalquilo, arilo, alquenoilo, arilalquilo, alquilarilo.

Otras realizaciones de compuestos poli-oxo-carboxilato metálico pueden incluir poli-oxo-estearato de titanio, poli-oxo-estearato de cinc, poli-oxo-estearato de boro y poli-oxo-estearato de estroncio.

- 20 En una realización, el compuesto poli-oxo-carboxilato metálico puede combinarse con agentes antiestáticos tales como aminas, por ejemplo, el aditivo de cinc IRGASTAT AS 990/2, una mezcla de estearil-amina etoxilada y estearato de cinc, o IRGASTAT AS990/3, una mezcla de estearil-amina etoxilada, estearato de cinc y octadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato. Ambas mezclas AS 990/2 y AS 990/3 están disponibles de Crompton Corporation, de Memphis, Tennessee.
- 25

Métodos de Preparación de la Composición Catalítica

- 30 El método para producción de la composición catalítica implica generalmente poner en contacto el compuesto catalítico con el compuesto poli-oxo-carboxilato metálico. Debe entenderse que la puesta en contacto puede hacer referencia también a combinación, mezcla íntima, o mezclado simple.

- 35 En una realización, un catalizador de metal de transición de tipo convencional y/o un catalizador metaloceno se combinan, ponen en contacto, mezclan íntimamente, y/o se someten a mezclado simple con un compuesto poli-oxo-carboxilato metálico. El catalizador de metal de transición de tipo convencional y/o el catalizador de metaloceno pueden estar soportados. En otra realización, los pasos del método de la invención incluyen la formación de un catalizador de polimerización, tal como la formación de un catalizador de polimerización soportado, y la puesta en contacto del catalizador de polimerización con un compuesto poli-oxo-carboxilato metálico. En una
- 40 realización ilustrativa, el catalizador de polimerización comprende un compuesto catalítico, un activador o cocatalizador, y un soporte, donde el catalizador puede ser un catalizador de metaloceno soportado.

- 45 Un experto en la técnica reconocerá que, dependiendo del sistema catalítico y el compuesto poli-oxo-carboxilato metálico utilizado, podrían requerirse ciertas condiciones de temperatura y presión para evitar, por ejemplo, una pérdida en la actividad del sistema catalítico.

- 50 En una realización, el compuesto poli-oxo-carboxilato metálico se introduce directamente en el reactor en presencia de un sistema catalítico soportado. En otra realización, el compuesto poli-oxo-carboxilato metálico se introduce directamente en el reactor en presencia de un sistema catalizador de metaloceno o sistema catalizador de metal de transición de tipo convencional a las temperaturas y presiones del ambiente.

- 55 En una realización alternativa, la introducción del compuesto poli-oxo-carboxilato metálico directamente en el reactor en presencia de un sistema de catalizador soportado puede variar dependiendo de una o más de las condiciones de temperatura y presión, el tipo de aparato de mezcla, las cantidades de los componentes a combinar, e incluso el mecanismo para introducir la combinación catalizador de polimerización/compuesto poli-oxo-carboxilato metálico en el reactor.

En una clase de realizaciones, las ratios de cantidad de compuesto poli-oxo-carboxilato metálico a la cantidad de polímero producido en el reactor en cualquier periodo de tiempo pueden estar comprendidas entre 0,5 ppm y 1000 ppm, y entre 1 ppm y 400 ppm en otra realización, y entre 5 ppm y 50 ppm en otra realización adicional.

5 Sin quedar ligados a la teoría en algunas realizaciones, se cree que cuanto mayor es la cantidad de metal del activador, por ejemplo contenido de aluminio total o contenido de aluminio libre (el contenido de alquil-aluminio en el alumoxano), presente en el catalizador, tanto más compuesto poli-oxo-carboxilato metálico se requiere. La manipulación de las cantidades o cargas de los componentes del catalizador, por ejemplo el aluminio libre, puede proporcionar un medio para ajustar el nivel de compuesto poli-oxo-carboxilato metálico.

10 Las técnicas y el equipo contemplados para uso en el método de la invención son bien conocidos. Las técnicas de mezclado o puesta en contacto pueden implicar cualquier medio de mezclado mecánico, por ejemplo sacudida, agitación, volteo en tambor, y aplicación de rodillos. Otra técnica contemplada implica el uso de fluidización, por ejemplo, en un recipiente reactor de lecho fluido en el que el contacto es proporcionado por gases circulantes.

15 En una realización, un catalizador de metaloceno soportado se voltea en tambor con un compuesto poli-oxo-carboxilato metálico durante un periodo de tiempo tal que una porción sustancial del catalizador soportado se mezcla y/o se pone sustancialmente en contacto con el compuesto poli-oxo-carboxilato metálico. El compuesto poli-oxo-carboxilato metálico puede premezclarse también con un cocatalizador o activador tal como un compuesto organometálico, como MAO o MMAO, antes de ser introducido en el reactor.

20 En otra realización, el sistema catalítico de la invención está soportado, y preferiblemente el sistema catalizador soportado está sustancialmente seco, preformado, y/o exhibe fluidez libre. En un método de la invención, el sistema catalítico soportado preformado está en contacto con el compuesto poli-oxo-carboxilato metálico. El compuesto poli-oxo-carboxilato metálico puede estar en solución, emulsión, o lechada. En otra realización, el compuesto poli-oxo-carboxilato metálico se pone en contacto con un sistema catalítico soportado, preferiblemente un sistema catalítico soportado de metaloceno en un mezclador rotativo en atmósfera de nitrógeno, siendo muy preferiblemente el mezclador un mezclador de tambor, o en un proceso de mezclado en lecho fluidizado.

25 En otra realización ilustrativa, un compuesto catalítico de metaloceno se pone en contacto con un soporte para formar un compuesto catalítico soportado. En este método, un activador para el compuesto catalítico se pone en contacto con un soporte separado para formar un activador soportado. En esta realización particular de la invención, se contempla que un compuesto poli-oxo-carboxilato metálico se mezcla luego con el compuesto catalítico soportado o el activador soportado en cualquier orden, se mezcla por separado, se mezcla simultáneamente, o se mezcla con uno solo del catalizador soportado, o preferiblemente el activador soportado antes de mezclar el catalizador soportado por separado y el activador.

30 En una realización, el método de la invención proporciona la co-inyección del catalizador no soportado y un compuesto poli-oxo-carboxilato metálico en el reactor. En una realización, el catalizador no está soportado, y se encuentra preferiblemente en forma líquida tal como se describe en las Patentes U.S. Nos. 5.317.036 y 5.693.727 y la Publicación Europea EP-A-0 593 083. El catalizador en forma líquida puede alimentarse con un compuesto poli-oxo-carboxilato metálico a un reactor utilizando los métodos de inyección descritos, por ejemplo, en WO 97/46599.

35 En una clase de realizaciones, donde se utilizan el compuesto poli-oxo-carboxilato metálico y una combinación de sistema catalizador de metaloceno no soportado, la ratio molar del metal del componente activador al metal del compuesto catalítico de metaloceno se encuentra en el intervalo comprendido entre 0,3:1 y 10.000:1, preferiblemente 100:1 a 5.000:1, y muy preferiblemente 500:1 a 2000:1.

50 Procesos de Polimerización

Los catalizadores y sistemas catalíticos de la invención arriba descritos son adecuados para uso en cualquier proceso de prepolimerización y/o polimerización a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas y presiones. Las temperaturas pueden estar comprendidas en el intervalo de -60°C a 280°C, preferiblemente de 50°C a 200°C; y de 60°C a 120°C en otra realización más particular, y desde 70°C a 100°C en otra realización adicional, y desde 80°C a 95°C en otra realización adicional, en donde un intervalo de temperatura deseable puede incluir cualquier combinación de cualquier límite superior con cualquier límite inferior descrito en esta memoria.

60 Los procesos de polimerización pueden incluir procesos en solución, en fase gaseosa, en fase de lechada y alta presión, o una combinación de los mismos. En realizaciones ilustrativas, se proporciona una polimerización en fase gaseosa o fase de lechada de una o más olefinas, al menos una de las cuales es etileno o propileno.

65 En una realización, el proceso de esta invención está dirigido hacia un proceso de polimerización en solución, alta presión, lechada o fase gaseosa de uno o más monómeros olefinicos que tienen de 2 a 30 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 12 átomos de carbono, y más preferiblemente 2 a 8 átomos de carbono. La invención es

particularmente adecuada para la polimerización de dos o más olefinas o comonómeros tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno.

5 Otras olefinas útiles en el proceso de la invención 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 útiles en la invención pueden incluir norborneno, norbornadieno, isobutileno, isopreno, vinilbenzociclobutano, estirenos, estireno alquil-sustituido, etilideno-norborneno, dicitlopentadieno y ciclopenteno.

10 En una realización ilustrativa del proceso de la invención, se produce un copolímero de etileno, en el que se polimeriza en un proceso de fase gaseosa con etileno un comonómero que tiene al menos una alfa-olefina que tiene de 4 a 15 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono, y muy preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono.

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

20 En una realización, la invención está dirigida a un proceso de polimerización, particularmente un proceso en fase gaseosa o fase de lechada, 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.

25 Típicamente, en un proceso de polimerización en fase gaseosa se emplea un ciclo continuo en el cual en una parte del ciclo de un sistema de reactor, una corriente de gas de ciclo, conocida de otro modo como corriente de reciclo o medio de fluidización, es calentada en el reactor por el calor de polimerización. Este calor es eliminado de la composición de reciclo en otra parte del ciclo por un sistema de refrigeración externo al reactor. Generalmente, en un proceso gaseoso de lecho fluidizado para producción de polímeros, una corriente gaseosa que contiene uno o más monómeros se cicla continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia de un catalizador en condiciones reactivas. La corriente gaseosa se retira del lecho fluidizado y se recicla de nuevo al reactor. Simultáneamente, el producto polímero se retira del reactor y se añade monómero fresco para reemplazar el monómero polimerizado. (Véanse, por ejemplo, las Patentes U.S. Nos. 4,543,399, 4,588,790, 5,028,670, 5,317,036, 5,352,749, 5,405,922, 30 5,436,304, 5,453,471, 5,462,999, 5,616,661 y 5,668,228)

35 La presión en el reactor en un proceso de fase gaseosa puede variar desde presión atmosférica hasta 4137 kPa (600 psig) en una realización; y desde 690 kPa (100 psig) a 3448 kPa (500 psig) en otra realización, preferiblemente en el intervalo que va desde 1379 kPa (200 psig) a 2759 kPa (400 psig), más preferiblemente en el intervalo de 1724 kPa (250 psig) a 2414 kPa (350 psig).

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

Otros procesos en fase gaseosa contemplados por el proceso de la invención incluyen los descritos en las Patentes U.S. Nos. 5,627,242, 5,665,818 y 5,677,375, y las Publicaciones Europeas EP-A-0 794 200, EP-A-0 802 202, EP-A-2 0 981 990 y EP-B-634 421.

45 En una realización, el reactor utilizado en la presente invención tiene capacidad para producir, y el proceso de la invención produce más de 500 lb de polímero por hora (227 kg/h) a 200.000 lb/h (90.900 kg/h) o más de polímero, preferiblemente más de 1000 lb/h (455 kg/h), más preferiblemente más de 10.000 lb/h (4540 kg/h), aún más preferiblemente más de 25.000 lb/h (11.600 kg/h), todavía más preferiblemente más de 35.000 lb/h (15.900 kg/h), aún más preferiblemente más de 50.000 lb/h (22.700 kg/h) y muy preferiblemente más de 65.000 lb/h (29.000 kg/h) 50 hasta más de 100.000 lb/h (45.500 kg/h).

55 Un proceso de polimerización en lechada utiliza generalmente presiones en el intervalo de 1 a 50 atmósferas y mayores aún, y temperaturas en el intervalo de 0°C a 120°C. En una polimerización en lechada, se forma una suspensión de polímero particulado sólido en un medio diluyente líquido de polimerización al cual se añaden metileno y comonómeros y a menudo hidrógeno junto con el catalizador. La suspensión con inclusión del diluyente se retira intermitente o continuamente del reactor donde se separan los componentes volátiles del polímero y se recicla, opcionalmente después de una destilación, al reactor. El diluyente líquido empleado en el medio de polimerización es típicamente un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, preferiblemente un alcano ramificado. El medio empleado debería ser líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. 60 Cuando se utiliza propano como medio, el proceso tiene que conducirse por encima de la temperatura y la presión críticas del diluyente de reacción. Preferiblemente, se emplea un medio hexano o isobutano.

65 Se hace referencia a una técnica de polimerización de la invención como polimerización en forma de partículas, o un proceso de lechada en el que la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la que el polímero pasa en solución. Dicho método es bien conocido en la técnica, y se describe por ejemplo en la Patente U.S. No. 3.248.179. Otros procesos de lechada incluyen los que emplean un reactor de bucle y los que utilizan una pluralidad de

reactores agitados en serie, en paralelo, o combinaciones de los mismos. Ejemplos de procesos de lechada incluyen procesos de bucle continuo o de tanque agitado. Asimismo, otros ejemplos de procesos de lechada se describen en la Patente U.S. No. 4.613.484.

5 En una realización, el reactor utilizado en el proceso de lechada de la invención tiene capacidad para producir y el proceso de la invención produce más de 2000 libras de polímero por hora (907 kg/h), más preferiblemente una cantidad mayor que 5.000 lb/h (2268 kg/h), y muy preferiblemente más de 10.000 lb/h (2540 kg/h). En otra realización, el reactor de lechada utilizado en el proceso de la invención produce más de 15.000 lb de polímero por hora (6804 kg/h), preferiblemente más de 25.000 lb/h (11.340 kg/h) a 100.000 lb/h (45.500 kg/h).

10 Ejemplos de procesos en solución se describen en las Patentes U.S. Nos. 4.271.070, 5.001.205, 5.236.998 y 5.589.555.

15 Un proceso de la invención es aquél en el que el proceso, preferiblemente un proceso en fase de lechada o fase gaseosa se conduce en presencia de un sistema catalítico de metaloceno de la invención y en ausencia o esencialmente en ausencia de cualesquiera agentes de barrido, tales como trietilaluminio, trimetilaluminio, triisobutilaluminio y tri-n-hexilaluminio y cloruro de dietil-aluminio, y dibutil-cinc. Este proceso se describe en la Publicación PCT WO 96/08520 y la Patente U.S. No. 5.712.352 y 5.763.543. Sin embargo, se ha descubierto que un proceso de polimerización que utiliza la combinación sistema catalítico/compuesto poli-oxo-carboxilato metálico de la invención puede conducirse con una pequeña cantidad de agente de barrido con efecto reducido o nulo sobre la operatividad del proceso y la eficiencia del catalizador. Así, en una realización, la invención proporciona un proceso para polimerización de olefina(s) en un reactor en presencia de un catalizador de polimerización, un compuesto poli-oxo-carboxilato metálico y un agente de barrido.

25 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 pueden incluir polietileno lineal de baja densidad, polietilenos de baja densidad, y polietilenos de alta densidad.

30 Los polímeros, con inclusión de polímeros basados en etileno y propileno, tienen una densidad comprendida en el intervalo de 0,86 g/cm³ a 0,97 g/cm³, preferiblemente en el intervalo de 0,88 g/cm³ a 0,965 g/cm³ y más preferiblemente en el intervalo de 0,900 g/cm³ a 0,96 g/cm³.

35 Los polímeros producidos por el proceso de la invención pueden tener una distribución de pesos moleculares, una ratio de peso molecular medio ponderal a peso molecular medio numérico (M_w/M_n) desde mayor que 1,5 a 15, particularmente mayor que 2 a 10 y más preferiblemente mayor que 2,2 a menor que 8.

40 En una realización, los polímeros de la presente invención pueden tener un índice de fusión (MI) o (I_2) como se mide por ASTM-D-1238-E (190/2,16) en el intervalo de 0,01 dg/min a 1000 dg/min, más preferiblemente desde 0,01 dg/min a 100 dg/min y aún más preferiblemente desde 0,1 dg/min a 100 dg/min.

45 En una realización, los polímeros de la invención pueden tener una ratio de índice de fusión (I_{21}/I_2) (I_{21} se mide por ASTM-D-1238-F, [190/21,6]) de 5 a 300, más preferiblemente de 10 a menor que 250, y de 15 a 200 en otra realización adicional, y de 20 a 130 en otra realización más.

50 En otra realización adicional, se producen polímeros basados en propileno en el proceso de la invención. Estos polímeros pueden incluir polipropileno atáctico, polipropileno isotáctico, polipropileno hemi-isotáctico y polipropileno sindiotáctico. Otros polímeros de propileno pueden incluir copolímeros de propileno de bloques o de impacto.

Los polímeros de la invención pueden mezclarse y/o co-extrudirse con cualquier otro polímero. Ejemplos de otros polímeros incluyen polietilenos lineales de baja densidad producidos por catálisis convencional y/o de un solo sitio, elastómeros, plastómeros, polietileno de baja densidad y alta presión, polietilenos de alta densidad, y polipropilenos.

55 Los polímeros producidos por el proceso de la invención y mezclas de los mismos son útiles en operaciones de conformación tales como extrusión y coextrusión en film, tubo, hoja, y fibra, así como moldeo por soplado, moldeo de inyección y moldeo rotativo. Los films incluyen films soplados o colados formados por coextrusión o por estratificación útiles como film arrugado, film adherente, film estirado, films de sellado, films orientados, empaquetado de bocadillos, bolsas de alta resistencia, sacos de comestibles, empaquetado de alimentos horneados y congelados, paquetes médicos, revestimientos industriales, membranas en contacto con alimentos y aplicaciones que no están en contacto con alimentos. Las fibras pueden incluir hilado en fusión, hilado en solución y operaciones de fibras sopladas en fusión, para uso en forma tejida o no tejida a fin de fabricar filtros, telas de pañal, vestiduras médicas, y productos geotextiles. Los artículos extrudidos pueden incluir tubos médicos, recubrimientos de alambres y cables, geomembranas, y revestimientos de estanques. Artículos moldeados incluyen construcciones mono- y multicapa en forma de botellas, tanques, artículos huecos de gran tamaño, envases rígidos para alimentos y juguetes.

EJEMPLOS

5 Debe entenderse que, si bien la invención se ha descrito en conjunción con las realizaciones específicas de la misma, la descripción que antecede tiene por objeto ilustrar el alcance de la invención. Otros aspectos, ventajas y modificaciones serán evidentes para los expertos en la técnica a la que pertenece la invención.

10 Los valores para el Índice de Ensuciamiento en las Tablas que siguen proporcionan una indicación de operatividad de la composición catalítica. En los casos de Índice de Ensuciamiento más alto, se observa mayor ensuciamiento del reactor. Un Índice de Ensuciamiento cero significa sustancialmente ensuciamiento nulo o ninguna indicación visible de ensuciamiento. Un Índice de Ensuciamiento 1 puede indicar un ensuciamiento leve, mientras que un Índice de Ensuciamiento 2 indica ensuciamiento mayor que leve. Un Índice de Ensuciamiento 3 se considera ensuciamiento medio y un Índice de Ensuciamiento 4 es la evidencia de ensuciamiento mayor que medio. A modo de ejemplo, una reacción con un Índice de Ensuciamiento 1 puede ser un recubrimiento parcial muy ligero de polímero en las paletas del agitador de un reactor de polimerización en lechada de 2 litros y/o exhibir una estratificación nula del cuerpo del reactor. En la misma reacción con un Índice de Ensuciamiento 2, las paletas del agitador pueden tener un recubrimiento más pesado, semejante a pintura de polímero y/o la pared del cuerpo del reactor puede mostrar algo de estratificación en una banda de 2,54 a 5,08 cm (1 a 2 pulgadas) de anchura sobre la pared del reactor. En una reacción similar con un Índice de Ensuciamiento 3, las paletas del agitador pueden tener un recubrimiento más grueso, de tipo látex de polímero, pueden residir en el reactor algunos trozos gruesos blandos de polímero, y/o puede existir en la pared del reactor algo de estratificación del cuerpo con una banda de 5,08 a 7,62 cm (2 a 3 pulgadas) de anchura. En una reacción comparable, un Índice de Ensuciamiento 4 es evidencia de ensuciamiento mayor que medio, donde el agitador tiene un recubrimiento grueso, de tipo látex de polímero, pueden residir en el reactor algunos trozos/bolas gruesos(as) de polímero más duros y/o puede existir en la pared del reactor estratificación del cuerpo con una banda de anchura mayor que 7,62 cm (3 pulgadas).

25 La actividad en las Tablas que siguen se mide en gramos de polietileno (PE) por gramo de catalizador de polimerización y por hora de tiempo de polimerización (gPE/gCat·h). El aditivo que incluye Estearato de Aluminio está disponible de Chemtura Corporation (Middlebury, Connecticut) y el Poli-oxo-estearato de aluminio está disponible de FedChem (Cleveland, Ohio).

Preparación del Catalizador A (un catalizador de metaloceno soportado)

35 A un reactor encamisado de 2 galones (7,75 L) se añadieron 1247 g de metilaluminoxano (MAO) al 30% en peso (de Albemarle Corporation, Baton Rouge, La). Se añadieron al reactor 2 litros de tolueno anhidro mientras se agitaba, seguido por la adición de 22,3 g de dicloruro de dimetilsilil-bis(tetrahidro-indenil)circonio (un compuesto de metaloceno puenteado), también de Albemarle, que se disolvió en 250 ml de tolueno, formando la solución de metaloceno activado. La mezcla se agitó durante 1 hora a 38°C. Se utilizó como soporte sílice Ineos ES70 deshidratada a 600°C. Se añadieron lentamente 1000 g de sílice ES70 a la solución MAO/metaloceno, dejando el tiempo para mezclado y distribución satisfactorias del sólido en el líquido. Después de añadir toda la sílice, la lechada se mezcló durante 30 minutos más a 38°C. Finalmente se añadió al reactor una solución en tolueno al 10% de IRGASTAT AS-990 (de Ciba Specialty Chemicals) (28,8 g) al reactor y la mezcla se agitó durante 30 minutos. El catalizador se secó a 80°C hasta que se convirtió en un sólido que fluía libremente.

45 Preparación del Catalizador B (un catalizador soportado distinto de metaloceno)

50 Un compuesto de bisamida [(2,3,4,5,6-Me₅C₆)NCH₂CH₂]₂NHZrBz₂ de Boulder Chemical se activó con metilaluminoxano (MAO) de Albemarle Corporation. La mezcla se suspendió luego sobre sílice Cabosil TS 610 (disponible de Cabot Corporation) en un secador de pulverización de escala piloto. La composición del catalizador secado por pulverización era Zr con 0,035 milimoles/g de catalizador y Al con 5,7 milimoles/g de catalizador.

Ejemplos 1-4

Polimerización con el Catalizador A

55 Para preparar la polimerización, el reactor autoclave de 2 litros se limpió y se purgó en caliente con nitrógeno para eliminar la humedad y el oxígeno. El reactor se enfrió a la temperatura ambiente y se purgó con etileno para reemplazar la atmósfera de nitrógeno. Se introdujeron en el reactor veinte mililitros (20 mL) de comonomero 1-hexeno seco. Como agente de barrido, se añadieron al reactor 0,15 ml de una solución 1 M de triisobutilaluminio en hexano. Se introdujeron en el reactor el poli-oxo-estearato de aluminio en disolventes tales como Exxsol D60 y Exxprint 283D en concentraciones de 2-95% en peso en una clase de realizaciones y en concentraciones de 40-60% en peso en otras realizaciones. Como diluyente, se añadieron al reactor 800 ml de isobutano seco. La velocidad del agitador del reactor se ajustó a 1000 rpm. El reactor se calentó a 85°C y se introdujeron 100 mg de catalizador. La presión del reactor se ajustó a 2240 kPa (325 psig) y la temperatura se mantuvo a 85°C durante la polimerización. Después de 40 minutos, se paró el flujo de etileno y el reactor se enfrió a la temperatura ambiente y se ventilo a la presión atmosférica. El polímero se recuperó, secó y pesó. Se registraron las condiciones de la pared del reactor, el

agitador y el termopar en lo que respecta a recubrimiento de polímero y adhesión y se asignó un número de índice de ensuciamiento.

TABLA 1

Ejemplos	Catalizador	Aditivo	Cantidad de Aditivo	Actividad	Índice de Ensuciamiento
		Tipo	(mg)	(gPE/gCat*h)	
1 (Comparativo)	A	Ninguno	0	2475	2
2 (Comparativo)	A	Polvo de Estearato de Aluminio	3,2	2400	0
3 (Inventiva)	A	Líquido de Poli-oxo-Estearato de Aluminio	5,0	2790	0
4 (Inventiva)	A	Líquido de Poli-oxo-Estearato de Aluminio	2,5	2295	0

5

Ejemplos 5-8

Polimerización con Catalizador Distinto de Metaloceno

10 de eliminar la humedad y el oxígeno. El reactor se enfrió a la temperatura ambiente y se purgó con etileno para reemplazar la atmósfera de nitrógeno. Se introdujeron en el reactor cinco mililitros (5 mL) de comonomero 1-hexeno seco. Como agente de barrido, se añadieron al reactor 25 mg de sílice tratada con TEAL. El poli-oxo-estearato de aluminio en disolventes tales como Exxol D60 y Exxprint 283D en concentraciones de 2-95% en peso en una clase de realizaciones y en concentraciones de 40-60% en peso en otras realizaciones se introdujeron en el reactor. Como diluyente, se añadieron al reactor 800 ml de isobutano seco. La velocidad del agitador del reactor se ajustó a 1000 rpm. Se añadió al reactor hidrógeno en la cantidad de 2,48 milimoles. El reactor se calentó luego a 85°C y se introdujeron 50 mg de catalizador. La presión en el reactor se ajustó a 1896 kPa (275 psig) y la temperatura se mantuvo a 85°C durante la polimerización. Después de 30 minutos, se paró el flujo de etileno y el reactor se enfrió a la temperatura ambiente y se ventiló a la presión atmosférica. El polímero resultante se recuperó, secó y pesó. Se registraron las condiciones de la pared del reactor, agitador y el termopar en lo que respecta a recubrimiento de polímero y adhesión y se asignó un número de índice de ensuciamiento.

20

TABLA 2

Ejemplos	Catalizador	Tipo de Aditivo	Cantidad de Aditivo (mg)	Actividad (gPE/gCat*h)	Índice de Ensuciamiento
5 (Comparativo)	B	Ninguno	0	1740	2
6 (Comparativo)	B	Polvo de Estearato de Aluminio	7,0	600	0
7 (Inventiva)	B	Líquido de Poli-oxo-Estearato de Aluminio	3,0	1140	0
8 (Inventiva)	B	Líquido de Poli-oxo-Estearato de Aluminio	7,8	640	0

25 Ejemplo 9

Resina de Polímero Con y Sin Compuesto Poli-Oxo-Carboxilato Metálico

30 La observación experimental utilizando microscopía de platina caliente para proporcionar caracterización visual de las transiciones térmicas de un compuesto produjo resultados inesperados de rendimiento en relación con la existencia de fusión de partículas en diversas resinas de polímero. Se utilizó un microscopio Olympus BX-50 con una unidad de platina Linkan Hot a fin de proporcionar calentamiento controlado de una muestra de resina a una tasa inicial de 5°C y subsiguientemente 10°C para observar la fusión de las partículas de polímero. En el caso de la resina de polímero bruta, como se muestra en FIG. 1, que no contiene aditivo de continuidad alguno, por ejemplo, compuesto poli-oxo-carboxilato metálico, las partículas de polímero se aglomeran y funden en una sola masa a 140°C. Por el contrario, las partículas de la misma resina que contienen compuesto poli-oxo-carboxilato metálico, como se ve en FIG. 2 y en las mismas condiciones, se mantienen sin aglomeración y no funden en una sola masa.

35

40 A no ser que se especifique otra cosa, las expresiones "consiste esencialmente en" y "consistente esencialmente en" no excluyen la presencia de otras pasos, elementos, o materiales, se mencionen o no específicamente en esta memoria descriptiva, con tal que dichos pasos, elementos, o materiales, no afecten a las características básicas y novedosas de la invención y, además, no excluyen las impurezas asociadas normalmente con los elementos y materiales utilizados.

Por razones de brevedad, sólo se describen explícitamente en esta memoria ciertos intervalos. Sin embargo, intervalos a partir de cualquier límite inferior pueden combinarse con cualquier límite superior para referirse a un intervalo no citado explícitamente, así como intervalos desde cualquier límite inferior pueden combinarse con cualquier otro límite inferior a fin de referirse a un intervalo no citado explícitamente; y de igual manera, los intervalos desde cualquier límite superior pueden combinarse con cualquier otro límite superior para referirse a 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 cite explícitamente. Así pues, 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 referirse a un intervalo no citado explícitamente.

5

10

REIVINDICACIONES

1. Una composición catalítica que comprende:

5 al menos un compuesto catalítico; y
al menos un compuesto poli-oxo-carboxilato metálico representado por la fórmula:



10 en donde M es un metal de los Grupos 2 a 14; Q es un grupo carboxilato que tiene 2-24 carbonos; O es oxígeno; y n es un número entero entre 3 y 25.

15 2. La composición de la reivindicación 1, en donde el compuesto poli-oxo-carboxilato metálico es un compuesto unido ulteriormente a un Q' y un Q", en donde Q' es Q o cualquier grupo R, en donde R es un radical hidrocarbilo y Q" es H, R o -C(O)-R en donde R es un radical hidrocarbilo.

3. La composición de la reivindicación 1, en donde el compuesto poli-oxo-carboxilato metálico es un poli-oxo-estearato de aluminio.

20 4. La composición de la reivindicación 1, en donde al menos un compuesto catalítico se selecciona del grupo constituido por un catalizador convencional, un catalizador de metaloceno, un catalizador que contiene Grupo 15 y una combinación de los mismos.

25 5. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición catalítica comprende además un activador seleccionado del grupo constituido por un ácido de Lewis, un activador no ionizante, un activador ionizante, un activador soportado, un compuesto de alquilaluminio, alumoxano, y una combinación de los mismos.

6. Un proceso para polimerización de olefinas, comprendiendo el proceso:

30 poner en contacto olefinas y un compuesto poli-oxo-carboxilato metálico en presencia de al menos un compuesto catalítico.

7. Un proceso para producción de una composición catalítica, comprendiendo el proceso los pasos de:

35 proporcionar al menos un compuesto catalítico; y
poner en contacto el compuesto catalítico con un compuesto poli-oxo-carboxilato metálico para formar la composición catalítica.

40 8. El proceso de la reivindicación 6 ó 7, en donde el compuesto poli-oxo-carboxilato metálico se representa por la fórmula:



45 en donde M es un metal de los Grupos 2 a 14; Q es un grupo carboxilato que tiene 2-24 carbonos; O es oxígeno; y n es un número entero entre 3 y 25.

50 9. El proceso de la reivindicación 6 ó 7, en donde el compuesto poli-oxo-carboxilato metálico es un compuesto unido ulteriormente a un Q' y un Q", en donde Q' es Q o cualquier grupo R, en donde R es un radical hidrocarbilo y Q" es H, R o -C(O)-R en donde R es un radical hidrocarbilo.

10. El proceso de la reivindicación 6 ó 7, en donde el compuesto poli-oxo-carboxilato metálico es poli-oxo-estearato de aluminio.

55 11. El proceso de la reivindicación 6 ó 7, en donde al menos un compuesto catalítico se selecciona del grupo constituido por un catalizador convencional, un catalizador de metaloceno, un catalizador que contiene Grupo 15 y una combinación de los mismos.

60 12. El proceso de la reivindicación 6 ó 7, en donde la composición catalítica comprende además un activador seleccionado del grupo constituido por un ácido de Lewis, un activador no ionizante, un activador ionizante, un activador soportado, un compuesto de alquilaluminio, alumoxano, y una combinación de los mismos.

13. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 6 ó 10 a 12, en donde las olefinas se seleccionan del grupo constituido por etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, y una combinación de las mismas.

65 14. El proceso de la reivindicación 7, en donde el compuesto poli-oxo-carboxilato metálico reduce la fusión de las partículas de polímero en un reactor de polimerización.

15. El uso de un compuesto poli-oxo-carboxilato metálico en una composición catalítica para reducir la fusión de las partículas de polímero en un reactor de polimerización, en donde el compuesto poli-oxo-carboxilato metálico se representa por la fórmula:

5



en donde M es un metal de los Grupos 2 a 14; Q es un grupo carboxilato que tiene 2-24 carbonos; O es oxígeno; y n es un número entero entre 3 y 25.

10



FIG. 1



FIG. 2