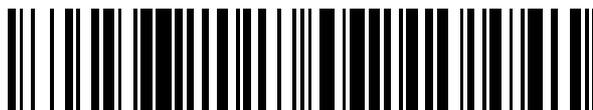


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 803**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 4/70 (2006.01)

C08F 4/656 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2008 E 08716721 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.06.2015 EP 2134756**

54 Título: **Composición catalizadora y proceso de polimerización que utiliza la misma**

30 Prioridad:

13.04.2007 DE 102007017903

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

24.07.2015

73 Titular/es:

**BASELL POLYOLEFINE GMBH (100.0%)
BRÜHLER STRASSE 60
50389 WESSELING, DE**

72 Inventor/es:

**MIHAN, SHAHRAM y
SCHMITZ, HARALD**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 541 803 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

Composición catalizadora y proceso de polimerización que utiliza la misma.

5 La presente invención se refiere a una composición catalizadora y a un proceso de polimerización que utiliza la misma.

10 La resistencia mecánica de piezas moldeadas que comprenden polietileno debe cumplir con requisitos más rigurosos que nunca. En particular, existe una demanda de productos rígidos que sean resistentes al agrietamiento por tensión, que tengan una alta resistencia al impacto y sean particularmente adecuados para producir cuerpos huecos y tubos de presión. El requisito de contar simultáneamente con buena resistencia al agrietamiento por tensión ambiental y rigidez no es fácil de cumplir dado que estas propiedades son contrarias entre sí. Mientras que la rigidez aumenta al aumentar la densidad del polietileno, la resistencia al agrietamiento por tensión disminuye al aumentar la densidad.

15 La formación de grietas por tensión en polímeros es un proceso físico que no cambia las moléculas de polímero. Es provocada, entre otras cosas, por la deformación permanente o desenmarañado gradual de las cadenas moleculares de conexión. La formación de grietas por tensión ocurre menos fácilmente cuanto más alto sea el peso molecular medio, más amplia sea la distribución del peso molecular y más alto sea el grado molecular de ramificación, es decir, cuanto más bajas sean las densidades. Las sustancias tensioactivas, en particular los jabones, y la tensión térmica tienen un efecto acelerador en la formación de grietas por tensión.

20 Las propiedades de los polietilenos bimodales dependen, en primer lugar, de las propiedades de los componentes que están comprendidos en los mismos. En segundo lugar, es importante cuán bien se mezclan entre sí el componente de alto peso molecular y el componente de bajo peso molecular, particularmente por las propiedades mecánicas del polietileno. Un mezclado insuficiente provoca, entre otras cosas, una resistencia al agrietamiento por tensión ambiental baja y afecta el rendimiento a largo plazo de los tubos de presión que comprenden mezclas de polietileno.

25 Se ha encontrado que es ventajoso utilizar mezclas de un copolímero de etileno de baja densidad de alto peso molecular y un homopolímero de etileno de alta densidad de bajo peso molecular que tengan buenas resistencias al agrietamiento por tensión ambiental, tal como se describe, por ejemplo, en L. L. Böhm et al., Adv. Mater. 4, 234 - 238 (1992) para cuerpos huecos y tubos de presión. Mezclas de polietileno similares se divulgan en los documentos EP-A 100 843, EP-A 533 154, EP-A 533 155, EP-A 533 156, EP-A 533 160 y US 5.350.807.

30 Dichas mezclas de polietileno bimodales se producen a menudo utilizando cascadas de reactores, es decir, dos o más reactores de polimerización están conectados en serie, ocurriendo la polimerización del componente de bajo peso molecular en el primer reactor y la del componente de alto peso molecular en el siguiente reactor (ver, por ejemplo, M. Rätzsch, W. Neißl "Bimodale Polymerwerkstoffe auf der Basis von PP und PE" en "Aufbereiten von Polymeren mit neuartigen Eigenschaften" págs. 3 - 25, VDI-Verlag, Dusseldorf 1995). Este proceso presenta la desventaja de que deben agregarse grandes cantidades de hidrógeno para producir el componente de bajo peso molecular. Por lo tanto, los polímeros obtenidos de este modo tienen un bajo contenido de grupos terminales vinilo, en particular en el componente de bajo peso molecular. Para evitar que se agreguen comonomeros en un reactor o que el hidrógeno agregado como regulador entre en el siguiente reactor, también es necesario realizar un gran gasto en términos del aparato.

35 Se conoce el uso de composiciones catalizadoras que comprenden dos o más catalizadores de polimerización de olefinas diferentes del tipo Ziegler o del tipo de metaloceno. Por ejemplo, la combinación de dos catalizadores, de los cuales uno produce un polietileno que tiene una masa molar media diferente de la otra, puede utilizarse para preparar mezclas de reactores con distribuciones de peso molecular amplias (WO 95/11264). Los copolímeros de etileno con α -olefinas más altas, tales como propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno o 1-octeno, conocidos como LLDPE (polietileno de baja densidad lineal, del inglés Linear Low Density Polyethylene), que se forman utilizando catalizadores Ziegler-Natta clásicos sobre base de titano, difieren, por lo tanto, de un LLDPE que se prepara utilizando un metaloceno. El número de cadenas laterales formadas por incorporación del comonomero y su distribución, conocida como distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBD, del inglés Short Chain Branching Distribution), es muy diferente cuando se utilizan los diversos sistemas catalizadores. El número y la distribución de las cadenas laterales tienen una influencia fundamental en el comportamiento de cristalización de los copolímeros de etileno. Mientras que las propiedades de flujo y, por consiguiente, el procesamiento de estos copolímeros de etileno dependen principalmente de su masa molar y distribución de masa molar, las propiedades mecánicas dependen, en particular, de la distribución de ramificaciones de cadena corta. La distribución de las ramificaciones de cadena corta también participa en operaciones de procesamiento particulares, por ejemplo, extrusión de películas en la que el comportamiento de cristalización de los copolímeros de etileno durante el enfriamiento de la película extruida es un factor importante, es decir, determina la velocidad a la que puede extruirse una película y su calidad. Es difícil encontrar la combinación correcta de catalizadores para una combinación equilibrada de buenas propiedades mecánicas y buena procesabilidad debido al gran número de combinaciones posibles.

65

Se ha descrito ampliamente la adición de componentes metálicos, incluidos metales de transición tardía, a los catalizadores de polimerización de olefinas en base a metales de transición temprana con el fin de aumentar la actividad o estabilidad de estos últimos catalizadores (Herrmann, C.; Streck, R.; *Angew. Makromol. Chem.* 94 (1981)91-104).

5 Chen Y. et al., *Organometallics* 2003, 22, 4312-4321 describe complejos de hierro de 2,6-bis(imino)piridilo halógeno sustituido y cobalto que son activos en la polimerización y oligomerización de etileno.

10 El documento WO 2008/077530 se refiere a composiciones de polietileno multimodales que tienen al menos tres fracciones de polímero de etileno y sistemas catalizadores mixtos para la preparación de las mismas, donde dichos sistemas catalizadores mixtos pueden comprender al menos dos catalizadores, incluido un complejo metálico de transición tardía y un catalizador adicional que incluye un complejo metálico de transición temprana. Se ha descrito la síntesis de polímeros de etileno ramificados sin el uso de un comonomero por medio de catalizadores bimetálicos en los que el catalizador oligomeriza parte del etileno y el otro copolimeriza los oligómeros resultantes con etileno
15 (Beach, David L., Kissin, Yury V., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* (1984), 22, 3027 - 42. Ostoj-Starzewski, K. A., Witte, J., Reichert, K. H., Vasiliou, G. en *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*. Kaminsky, W.; Sinn, H. (editado); Springer-Verlag; Heidelberg; 1988; págs. 349 - 360). La última referencia describe, por ejemplo, el uso de un catalizador de oligomerización que comprende níquel en combinación con un catalizador de polimerización que comprende cromo. El documento WO 2007/111499 divulga un sistema catalizador mixto que
20 comprende un soporte y dos componentes catalizadores, donde uno de los componentes catalizadores es un compuesto metálico que produce un polietileno lineal y uno de los componentes catalizadores es un compuesto metálico que produce un polietileno ramificado.

25 Los documentos WO 99/46302 y WO 99/50318 describen composiciones catalizadoras en base a (a) un componente de hierro-piridinabisimina y (b) un catalizador adicional, tal como un catalizador de circonoceno o Ziegler y su uso para la polimerización de etileno y olefinas.

30 Las mezclas de copolímero de etileno conocidas aún dejan algo que desear con respecto a la combinación de buenas propiedades mecánicas y buena procesabilidad para que sean adecuadas, por ejemplo, para aplicaciones tales como tubos reticulados.

Era un objeto de la presente invención proporcionar un polietileno adecuado con buenas propiedades mecánicas y buena procesabilidad y una alta proporción de grupos vinilo.

35 Se encontró sorprendentemente que este objeto se puede lograr mediante una composición catalizadora específica por medio de la cual se puede preparar un polietileno con buenas propiedades mecánicas y buena procesabilidad y una buena proporción de grupo vinilo.

40 Por lo tanto, hemos encontrado un catalizador de polimerización en base a un componente Ziegler y un componente metálico de transición tardía con un ligando tridentado que tiene al menos dos radicales arilo orto.otro disustituidos. Los radicales arilo orto,orto distribuidos son sustituidos en cada caso por al menos un halógeno en la posición α .

Más aun, hemos encontrado el uso del sistema catalizador para la polimerización de etileno o la copolimerización de etileno con olefinas y un proceso para preparar polietileno mediante polimerización de etileno o copolimerización de etileno con olefinas en presencia del sistema catalizador.

45 El polietileno preparado tiene una polidispersidad del componente de bajo peso molecular Mw/Mn de menos de 10, preferiblemente menos de 8. La polidispersidad del polímero total está en el rango de 4 a 100 y preferiblemente de 6 a 50. La densidad del polietileno preparado está en el rango de 0,89 a 0,98 g/cm³ y preferiblemente de 0,93 a 0,97 g/cm³. La masa molar media ponderal Mw del polietileno preparado está en el rango de 80.000 g/mol a 800.000 g/mol, preferiblemente de 100.000 g/mol a 700.000 g/mol y en particular preferiblemente en el rango de 150.000 a 600.000 g/mol y muy en particular preferiblemente en el rango de 150.000 a 500.000 g/mol. Rangos particularmente
50 preferidos son de 150.000 a 350.000 g/mol y de 250.000 a 500.000 g/mol.

55 La distribución de masa molar del polietileno preparado puede ser bimodal o multimodal. A los efectos de la presente solicitud de patente, una distribución de masa molar bimodal significa que la distribución de masa molar tiene al menos dos puntos de inflexión en un flanco de un máximo.

60 El polietileno preparado tiene de 0,01 a 20 ramificaciones/1000 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 15 ramificaciones/1000 átomos de carbono y en particular preferiblemente de 3 a 10 ramificaciones/1000 átomos de carbono. Las ramificaciones/1000 átomos de carbono se determinan por medio de RMN ¹³C, tal como lo describe James C. Randall, *JMS-REV. Macromol. Chem. Phys.*, C29 (2&3), 201-317 (1989) y se refieren al contenido total del grupo CH₃/1000 átomos de carbono.

65 El polietileno preparado tiene al menos 0,1 grupos vinilo/1000 átomos de carbono, preferiblemente de 0,7 a 5 grupos vinilo/1000 átomos de carbono y en particular preferiblemente de 0,9 a 3 grupos vinilo/1000 átomos de carbono. El contenido de los grupos vinilo/1000 átomos de carbono se determina por medio de IR, ASTM D 6248-98. A los

efectos de la presente, la expresión grupos vinilo se refiere a grupos $-\text{CH}=\text{CH}_2$. Grupos de vinilideno y grupos de olefina internos no están comprendidos en esta expresión. Los grupos vinilo generalmente se atribuyen a una reacción de terminación polimérica después de una inserción de un etileno, mientras que los grupos terminales vinilideno generalmente se forman mediante una reacción de terminación polimérica después de una inserción de un comonomero. Los grupos vinilideno y vinilo pueden funcionalizarse o reticularse luego, siendo los grupos vinilo generalmente más adecuados para estas reacciones posteriores. El polietileno preparado es por lo tanto particularmente adecuado para aplicaciones que requieren de una funcionalización o reticulación posterior, por ejemplo tubos, o para producir adhesivos. Se le da preferencia a al menos 0,2 grupos vinilo/1000 átomos de carbono, preferiblemente de 0,5 a 10 grupos vinilo/1000 átomos de carbono y en particular preferiblemente de 0,7 a 5 grupos vinilo/1000 átomos de carbono, comprendidos en el 20% en peso del polietileno que tiene las masas molares más bajas. Éter dietílico de glicol de xileno y etileno a 130°C se utilizan como disolvente para el fraccionamiento. Esto se puede determinar mediante fraccionamiento de Holtrup, tal como se describe en W. Holtrup, Makromol. Chem. 178, 2335 (1977) conjuntamente con la medición de las distintas fracciones por medio de IR. Se utilizaron 5 g de polietileno y se dividieron en 8 fracciones.

El polietileno preparado preferiblemente tiene al menos 0,05 grupos vinilo/1000 átomos de carbono, preferiblemente de 0,1 a 1 grupo vinilo/1000 átomos de carbono y en particular preferiblemente de 0,15 a 0,5 grupos vinilo/1000 átomos de carbono. La determinación se lleva a cabo de acuerdo con la norma ASTM D 6248-98.

El 5-50% en peso del polietileno preparado con las masas molares más bajas, preferiblemente 10-40% en peso y en particular preferiblemente 15-30% en peso, tiene un grado de ramificación de menos de 10 ramificaciones/1000 átomos de carbono. Este grado de ramificación en la parte del polietileno que tiene las masas molares más bajas está preferiblemente en el rango de 0,01 a 5 ramificaciones/1000 átomos de carbono y en particular preferiblemente en el rango de 0,1 a 2 ramificaciones/1000 átomos de carbono. El 5-50% en peso del polietileno preparado con las masas molares más altas, preferiblemente 10-40% en peso y en particular preferiblemente 15-30% en peso, tiene un grado de ramificación de más de 2 ramificaciones/1000 átomos de carbono. Este grado de ramificación en la parte del polietileno que tiene las masas molares más altas está preferiblemente en el rango de 2 a 40 ramificaciones/1000 átomos de carbono y en particular preferiblemente en el rango de 5 a 20 ramificaciones/1000 átomos de carbono. La parte del polietileno que tiene la masa molar más baja o más alta se determina por medio del método de Holtrup, tal como se describe en W. Holtrup, Makromol. Chem. 178, 2335 (1977) y las fracciones se examinan posteriormente mediante espectroscopía de RMN ^{13}C . De esta forma, el grado de ramificación se puede determinar por medio de RMN ^{13}C en diversas fracciones poliméricas, tal como lo describe James C. Randall, JMS-REV. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), 201-317 (1989). El grado de ramificación se refiere al contenido total de CH_3 /1000 átomos de carbono en las fracciones de bajo o alto peso molecular.

El polietileno preparado tiene preferiblemente de 0,01 a 20 ramificaciones formadas por cadenas laterales más grandes que CH_3 /1000 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 15 ramificaciones formadas por cadenas laterales más grandes que CH_3 /1000 átomos de carbono y en particular preferiblemente de 2 a 8 ramificaciones formadas por cadenas laterales más grandes que CH_3 /1000 átomos de carbono. Las ramificaciones/1000 átomos de carbono se determinan por medio RMN ^{13}C , tal como lo describe James C. Randall, JMS-REV. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), 201-317 (1989) y se refieren al contenido total del grupo CH_3 /1000 átomos de carbono.

En el polietileno preparado, la parte del polietileno que tiene una masa molar de menos de 10.000 g/mol, preferiblemente menos de 20.000 g/mol, preferiblemente tiene un grado de ramificación de 0 a 1,5 ramificaciones formadas por cadenas laterales más grandes que CH_3 /1000 átomos de carbono. La parte del polietileno que tiene una masa molar de menos de 10.000 g/mol, preferiblemente menos de 20.000 g/mol, en particular preferiblemente tiene un grado de ramificación de 0,1 a 0,9 ramificaciones formadas por cadenas laterales más grandes que CH_3 /1000 átomos de carbono. Esto también puede determinarse por medio del método de Holtrup/RMN ^{13}C descrito anteriormente.

También se le da preferencia a al menos 70% de las ramificaciones formadas por cadenas laterales que son mayores que CH_3 para que estén comprendidas en el 50% en peso del polietileno preparado con las masas molares más altas. Esto también puede determinarse por medio del método de Holtrup/RMN ^{13}C descrito anteriormente.

La distribución de masa molar del polietileno preparado puede calcularse formalmente como una superposición de dos o más, preferiblemente dos, distribuciones de masas molares monomodales. Las máximas de la masa molar del componente de bajo peso molecular se encuentran preferiblemente en el rango de 3.000 a 100.000 g/mol y en particular de 5.000 a 50.000 g/mol. Las máximas de la masa molar del componente de alto peso molecular se encuentran preferiblemente en el rango de 40.000 a 500.000 g/mol y en particular de 50.000 a 200.000 g/mol. La diferencia entre los picos individuales de la distribución de masa molar del polietileno preparado está preferiblemente en el rango de 30.000 a 400.000 g/mol, en particular preferiblemente de 50.000 a 200.000 g/mol.

El HLMI del polietileno preparado está preferiblemente en el rango de 0 a 200 g/10 min, preferiblemente de 5 a 50 g/10 min. A los efectos de la presente invención, la expresión "HLMI" es, tal como se conoce, la abreviatura de "índice de fluidez del producto fundido bajo carga elevada" (del inglés High Load Melt Index) y se determina a 190°C bajo una carga de 21,6 kg (190°C/21,6 kg) de acuerdo con ISO1133.

El polietileno preparado tiene preferiblemente una calidad de mezclado que se mide de acuerdo con ISO 13949 de menos de 3, en particular de 0 a 2,5. Este valor se refiere al polietileno tomado directamente del reactor, a saber, el polvo de polietileno, sin fusión previa en un extrusor. Este polvo de polietileno puede obtenerse preferiblemente mediante polimerización en un solo reactor.

5 Comonómeros posibles que pueden estar comprendidos además de etileno en la parte del copolímero de etileno del polietileno preparado, ya sea individualmente o como una mezcla entre sí, son todas las α -olefinas que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno y 1-deceno. El copolímero de etileno preferiblemente comprende α -olefinas que tienen de 4 a 9 átomos de carbono, por ejemplo 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metilpenteno u octeno, como unidad de comonómero. Se le da preferencia particular al uso de α -olefinas seleccionadas del grupo que consiste en 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

15 El copolímero de etileno preparado también puede ser un constituyente de una mezcla polimérica.

De esta forma, por ejemplo, dos o tres copolímeros de etileno diferentes que pueden diferir, por ejemplo, en densidad y/o distribución de masa molar y/o distribución de ramificaciones de cadena corta pueden mezclarse entre sí.

20 Otras mezclas poliméricas adecuadas comprenden

(P1) de 20 a 99% en peso de uno o más de los polietilenos preparados y (P2) de 1 a 80% en peso de un polímero que es diferente de (P1), donde el % en peso se basa en la masa total de la mezcla polimérica.

25 Mezclas poliméricas particularmente útiles son aquellas que comprenden

(E) de 30 a 95% en peso de uno de los polietilenos preparados, en particular preferiblemente de 50 a 85% en peso, y

30 (F) de 5 a 70% en peso de una poliolefina que es diferente de (P1), en particular preferiblemente de 15 a 50% en peso, basándose el % en peso en la masa total de la mezcla polimérica.

35 El tipo de componentes de polímero adicionales (P2) en la mezcla depende del uso futuro de la mezcla. El mezclado se puede llevar a cabo, por ejemplo, mezclando con uno o más LLDPE o HDPE o LDPE o PP adicionales o poliamidas o poliésteres. Como alternativa, la mezcla polimérica puede obtenerse mediante polimerización simultánea usando sistemas catalizadores adicionales que son activos de manera similar para la polimerización de olefinas. Los catalizadores que pueden utilizarse para producir las mezclas poliméricas o para la polimerización simultánea son, en particular, catalizadores Ziegler a base de titanio, catalizadores Phillips clásicos a base de óxidos de cromo, metalocenos, en particular, complejos metálicos de los grupos 3 a 6 de la Tabla Periódica de los Elementos que comprenden uno, dos o tres sistemas de ciclopentadienilo, indenilo y/o fluorenilo, conocidos como complejos de geometría limitada (ver, por ejemplo, los documentos EP A 0 416 815 o EP A 0 420 436), sistemas de níquel y paladio-bisimina (que pueden prepararse tal como se describe en el documento WO 9803559 A1) o compuestos de hierro y cobalto-piridinabisimina (que pueden prepararse tal como se describe en el documento WO 9827124 A1). Los catalizadores de polimerización adicionales pueden sostenerse de manera similar sobre el mismo soporte o sobre soportes diferentes.

45 Las mezclas que comprenden los polietilenos preparados pueden comprender, además, dos o tres polímeros o copolímeros de olefina. Estos pueden ser, por ejemplo, LDPE (mezclas de los mismos se describen, por ejemplo, en DE-A1-19745047) u homopolímeros de polietileno (mezclas de los mismos se describen, por ejemplo, en EP-B-100843) o LLDPE (tal como se describe, por ejemplo, en EP-B-728160 o WO A-90/03414) o mezclas de LLDPE/LDPE (WO 95/27005 o EP-B1-662989).

50 Los copolímeros de etileno, mezclas poliméricas y mezclas de reactores pueden comprender, además, auxiliares y/o aditivos conocidos per se, por ejemplo, estabilizadores de procesamiento, estabilizadores contra los efectos de la luz y el calor, aditivos habituales tales como lubricantes, antioxidantes, agentes antibloqueo y antiestáticos y también, si corresponde, tintes. Un experto en la técnica estará familiarizado con el tipo y la cantidad de estos aditivos.

55 Asimismo, se ha encontrado que la adición de pequeñas cantidades de fluoroelastómeros o poliésteres termoplásticos puede mejorar también las propiedades de procesamiento de los polietilenos preparados. Dichos fluoroelastómeros son conocidos per se como ayudas para el procesamiento y están disponibles en el mercado, por ejemplo, con los nombres comerciales Viton® y Dynamar® (ver también, por ejemplo, el documento US-A-3125547). Preferiblemente se agregan en cantidades de 10 a 1000 ppm, en particular preferiblemente de 20 a 200 ppm, en base a la masa total de la mezcla polimérica.

65 Los polietilenos preparados también se pueden modificar posteriormente mediante injerto, reticulación hidrogenación, funcionalización u otras reacciones de funcionalización conocidas por los expertos en la técnica.

La producción de las mezclas poliméricas por mezclado puede llevarse a cabo mediante todos los métodos conocidos. Esto puede efectuarse, por ejemplo, alimentando los componentes pulverulentos en un aparato de peptidización, por ejemplo, una amasadora de doble tornillo (ZSK), amasadora Farrel o amasadora Kobe. Asimismo, también se puede procesar directamente una mezcla de gránulos en una planta de producción de películas.

5 Los polietilenos preparados y las mezclas poliméricas son muy adecuados para, por ejemplo, la producción de películas en plantas de películas por soplado y plantas de películas por fusión a altos rendimientos. Las películas compuestas de las mezclas poliméricas tienen muy buenas propiedades mecánicas, alta resistencia a los choques y alta resistencia al desgarro combinadas con muy buenas propiedades ópticas, en particular transparencia y brillo.
10 Son particularmente adecuados para el sector de envasado, por ejemplo películas sellables por calor, para bolsas de alta resistencia y también para el sector alimenticio. Además, las películas exhiben solo una baja tendencia al bloqueo y, por lo tanto, pueden manipularse en máquinas sin lubricantes ni aditivos antibloqueo o mediante el uso solo de pequeñas cantidades de estos.

15 Debido a sus buenas propiedades mecánicas, los polietilenos preparados son de manera similar adecuados para producir fibras y piezas moldeadas, en particular para tubos y tubos reticulables. Son de igual modo adecuados para moldeo por soplado, rotomoldeo o moldeo por inyección. También son adecuados como componentes de compuestos, agentes de adhesión y como componentes de goma en polipropileno, en particular compuestos de polipropileno con alta resistencia al impacto.

20 Fibras, películas y piezas moldeadas en las que el polietileno preparado es un componente importante son las que comprenden de 50 a 100% en peso, preferiblemente de 60 a 90% en peso, del polietileno preparado, en base al material polimérico total utilizado para la fabricación. En particular, también están comprendidas las películas y piezas moldeadas en las que una de las capas comprende de 50 a 100% en peso del polietileno preparado.

25 Se le da preferencia a las fibras que comprenden un polietileno con una densidad en el rango de 0,94 a 0,96 g/cm³. Estas fibras preferiblemente tienen un MI₅ de 0,5-5 g/10 cm. Se le da preferencia a las películas que comprenden un polietileno con una densidad en el rango de 0,91 a 0,95 g/cm³ y en particular de 0,92 a 0,94 g/cm³. Estas fibras preferiblemente tienen un MI₅ de 0-20 g/10 cm. Se le da preferencia a las piezas moldeadas que comprenden un polietileno con una densidad en el rango de 0,93 a 0,97 g/cm³. Estas fibras preferiblemente tienen un MI₅ de 0-5 g/10 cm. De entre estas piezas moldeadas, se le da particular preferencia a los tubos, grandes cuerpos huecos que tienen un volumen de más de 10 l y botellas. Se le da preferencia particular a los tubos que comprenden un polietileno con una densidad en el rango de 0,93 a 0,955 g/cm³. Estos tubos preferiblemente tienen un MI₅ de 0-1 g/10 cm. Se le da preferencia particular a los cuerpos huecos grandes que comprenden un polietileno con una densidad en el rango de 0,94 a 0,955 g/cm³. Estos grandes cuerpos huecos preferiblemente tienen un MI₅ de 0-1 g/10 cm. Se le da preferencia particular a las botellas que comprenden un polietileno con una densidad en el rango de 0,945 a 0,955 g/cm³. Estas botellas preferiblemente tienen un MI₅ de 0,5-5 g/10 cm. Se le da preferencia también a los productos moldeados por inyección que comprenden un polietileno con una densidad en el rango de 0,95 a 0,97 g/cm³. Estos productos preferiblemente tienen un MI₅ de 2-60 g/10 cm.

40 El polietileno puede obtenerse utilizando el sistema catalizador de la invención y en particular sus realizaciones preferidas.

45 La presente invención proporciona, además, una composición catalizadora que comprende al menos dos catalizadores de polimerización diferentes de los cuales A) es al menos un catalizador de polimerización Ziegler (A) y (B) es al menos un catalizador de polimerización basado en el componente metálico de transición tardía con un ligando tridentado que tiene al menos dos radicales arilo orto,orto-disustituidos (B).

50 Los radicales arilo orto,orto-disustituidos son sustituidos en cada caso por al menos un halógeno en la posición α .

La invención proporciona, además, un proceso para la polimerización de etileno en presencia de la composición catalizadora de la invención.

55 Los componentes catalizadores del tipo Ziegler se conocen bien y se describen en la técnica anterior, por ejemplo, en ZIEGLER CATALYSTS 363-386 (G. Fink, R. Mülhaupt y H. H. Brintzinger, eds., Springer-Verlag 1995). El catalizador del tipo Ziegler preferiblemente comprende un componente sólido que comprende un compuesto de titanio o vanadio, un compuesto de magnesio y opcionalmente, pero preferiblemente, un óxido inorgánico particulado como soporte.

60 Como compuestos de titanio generalmente se usan los haluros o alcóxidos de titanio trivalente o tetravalente, siendo también posibles compuestos de alcoxi halógeno de titanio o mezclas de varios compuestos de titanio. Ejemplos de compuestos de titanio adecuados son TiBr₃, TiBr₄, TiCl₃, TiCl₄, Ti(OCH₃)Cl₃, Ti(OC₂H₅)Cl₃, Ti(O-i-C₃H₇)Cl₃, Ti(O-n-C₄H₉)Cl₃, Ti(OC₂H₅)Br₃, Ti(O-n-C₄H₉)Br₃, Ti(OCH₃)₂Cl₂, Ti(OC₂H₅)₂Cl₂, Ti(O-n-C₄H₉)₂Cl₂, Ti(OC₂H₅)₂Br₂, Ti(OCH₃)₃Cl, Ti(OC₂H₅)₃Cl, Ti(O-n-C₄H₉)₃Cl, Ti(OC₂H₅)₃Br, Ti(OCH₃)₄, Ti(OC₂H₅)₄ o Ti(O-n-C₄H₉)₄. Se le da preferencia al uso de compuestos de titanio que comprenden cloro como el halógeno. Del mismo modo, se le da preferencia a haluros de titanio que comprenden solo halógeno además de titanio y entre estos especialmente cloruros de titanio y en

particular tetracloruro de titanio. Entre los compuestos de vanadio, se puede hacer particular mención de los haluros de vanadio, los oxihaluros de vanadio, los alcóxidos de vanadio y los acetilacetatos de vanadio. Se le da preferencia a los compuestos de vanadio en los estados de oxidación 3 a 5.

5 En la producción del componente sólido, al menos un compuesto de magnesio se utiliza adicionalmente de forma preferible. Compuestos adecuados de este tipo son compuestos de magnesio que comprenden halógeno tales como haluros de magnesio y en particular los cloruros o bromuros y compuestos de magnesio a partir de los que pueden obtenerse los haluros de magnesio de una forma habitual, por ejemplo, mediante reacción con agentes de halogenación. A los efectos de la presente, los halógenos son cloro, bromo, yodo o flúor o mezclas de dos o más halógenos, dándose preferencia al cloro o bromo y en particular al cloro.

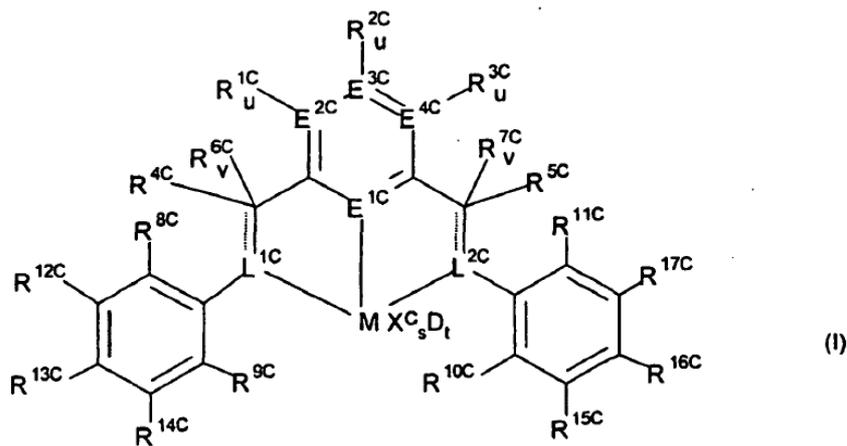
Posibles compuestos de magnesio que comprenden halógeno son en particular cloruros de magnesio o bromuros de magnesio. Compuestos de magnesio de los que pueden obtenerse los haluros son, por ejemplo, alquilos de magnesio, arilos de magnesio, compuestos de alcoxi de magnesio o compuestos de ariloxi de magnesio o compuestos de Grignard. Agentes halogenantes adecuados son, por ejemplo, halógenos, haluros de hidrógeno, SiCl₄ o CCl₄ y preferiblemente cloro o cloruro de hidrógeno.

Ejemplos de compuestos de magnesio libres de halógeno adecuados son dietilmagnesio, di-n-propilmagnesio, diisopropilmagnesio, di-n-butilmagnesio, di-sec-butilmagnesio, di-terc-butilmagnesio, diamilmagnesio, n-butiletilmagnesio, n-butil-sec-butilmagnesio, n-butilooctilmagnesio, difenilmagnesio, dietoximagnesio, di-n-propiloximagnesio, diisopropiloximagnesio, di-n-butiloximagnesio, di-sec-butiloximagnesio, di-terc-butiloximagnesio, diamiloximagnesio, n-butiloxietoximagnesio, n-butiloxi-sec-butiloximagnesio, n-butiloxioctiloximagnesio y difenoximagnesio. Entre estos se le da preferencia al uso de n-butiletilmagnesio o n-butilooctilmagnesio.

Ejemplos de compuestos de Grignard son cloruro de metilmagnesio, cloruro de etilmagnesio, bromuro de etilmagnesio, yoduro de etilmagnesio, cloruro de n-propilmagnesio, bromuro de n-propilmagnesio, cloruro de n-butilmagnesio, bromuro de n-butilmagnesio, cloruro de sec-butilmagnesio, bromuro de sec-butilmagnesio, cloruro de terc-butilmagnesio, bromuro de terc-butilmagnesio, cloruro de hexilmagnesio, cloruro de octilmagnesio, cloruro de amilmagnesio, cloruro de isoamilmagnesio, cloruro de fenilmagnesio y bromuro de fenilmagnesio.

Como compuestos de magnesio para producir los sólidos particulados se le da preferencia al uso, aparte de dicloruro de magnesio o dibromuro de magnesio, de los compuestos de di(alquil C₁-C₁₀)magnesio. Se le da particular preferencia al uso de catalizadores Ziegler que están disponibles en el mercado, por ejemplo, los de Grace.

Catalizadores adecuados B) son complejos metálicos de transición tardía de la fórmula (I),



donde las variables tienen los siguientes significados:

M es Fe,
 E^{1C} es nitrógeno o fósforo, preferiblemente nitrógeno,
 E^{2C}-E^{4C} son cada uno, independientemente uno del otro, carbono, nitrógeno o fósforo, preferiblemente carbono,
 R^{1C}-R^{3C} son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo C₁-C₂₂, alqueno C₂-C₂₂, arilo C₆-C₂₂, alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y 6-20 átomos de carbono en el radical arilo, halógeno, NR^{18C}₂, OR^{18C}, SiR^{19C}₃, donde los radicales orgánicos R^{1C}-R^{3C} también se pueden sustituir por halógenos y/o dos radicales vecinales R^{1C}-R^{3C} también pueden unirse para formar un anillo de cinco, seis o siete miembros y/o dos radicales vecinales R^{1C}-R^{3C} pueden unirse para formar un heterociclo de cinco, seis o siete miembros que comprende al menos un átomo del grupo que consiste en N, P, O y S,

- $R^{4C}-R^{7C}$ son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo C_1-C_{22} , alqueno C_2-C_{22} , arilo C_6-C_{22} , alquilarilo que tiene 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y 6-20 átomos de carbono en el radical arilo, NR^{18C}_2 , SiR^{19C}_3 , donde los radicales orgánicos $R^{4C}-R^{7C}$ también se pueden sustituir por halógenos y/o dos radicales geminales o vecinales $R^{4C}-R^{7C}$ también pueden unirse para formar un anillo de cinco, seis o siete miembros y/o dos radicales geminales o vecinales $R^{4C}-R^{9C}$ pueden unirse para formar un heterociclo de cinco, seis o siete miembros que comprende al menos un átomo del grupo que consiste en N, P, O y S y, cuando v es 0, R^{6C} es un enlace a L^{1C} y/o R^{7C} es un enlace a L^{2C} de forma que L^{1C} forma un enlace doble con el átomo de carbono que tiene R^{4C} y/o L^{2C} forma un enlace doble con el átomo de carbono que tiene R^{5C} ,
 5 u es 0 cuando $E^{2C}-E^{4C}$ es nitrógeno o fósforo y es 1 cuando $E^{2C}-E^{4C}$ es carbono,
 10 $L^{1C}-L^{2C}$ son cada uno, independientemente uno del otro, nitrógeno o fósforo, en particular nitrógeno,
 $R^{8C}-R^{11C}$ son cada uno, independientemente uno del otro, alquilo C_1-C_{22} , alqueno C_2-C_{22} , arilo C_6-C_{22} , alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y 6-20 átomos de carbono en el radical arilo o un halógeno,
 $R^{12C}-R^{17C}$ son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo C_1-C_{22} , alqueno C_2-C_{22} , arilo C_6-C_{22} , alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y 6-20 átomos de carbono en el radical arilo,
 15 halógeno, NR^{18C}_2 , OR^{18C} , SiR^{19C}_3 , donde los radicales orgánicos $R^{12C}-R^{17C}$ también se pueden sustituir por halógenos y/o dos radicales vecinales $R^{8C}-R^{17C}$ también pueden unirse para formar un anillo de cinco, seis o siete miembros y/o dos radicales vecinales $R^{12C}-R^{17C}$ se unen para formar un heterociclo de cinco, seis o siete miembros que comprende al menos un átomo del grupo que consiste en N, P, O y S,
 v es independientemente 0 o 1,
 20 los radicales X^C son cada uno, independientemente uno del otro, flúor, cloro, bromo, yodo, hidrógeno, alquilo C_1-C_{10} , alqueno C_2-C_{10} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo que tiene de 1-10 átomos de carbono en el radical alquilo y 6-20 átomos de carbono en el radical arilo, NR^{18C}_2 , OR^{18C} , SR^{18C} , SO_3R^{18C} , $OC(O)R^{18C}$, CN, SCN, β -dicetonato, CO, BF_4 , PF_6 o aniones no coordinantes voluminosos y los radicales X^C pueden opcionalmente unirse entre sí,
 los radicales R^{18C} son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} , alqueno C_2-C_{20} , arilo
 25 C_6-C_{20} , alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y 6-20 átomos de carbono en el radical arilo, SiR^{19C}_3 , donde los radicales orgánicos R^{18C} también pueden sustituirse por halógenos o grupos que comprenden nitrógeno u oxígeno y dos radicales R^{18C} también pueden unirse para formar un anillo de cinco o seis miembros,
 los radicales R^{19C} son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} , alqueno C_2-C_{20} , arilo
 30 C_6-C_{20} , alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y 6-20 átomos de carbono en el radical arilo, donde los radicales orgánicos R^{19C} también pueden sustituirse por halógenos o grupos que comprenden nitrógeno u oxígeno y dos radicales R^{19C} también pueden unirse para formar un anillo de cinco o seis miembros,
 s es 1, 2, 3 o 4, preferiblemente 2 o 3,
 D es un donante sin carga y
 35 t es de 0 a 4, preferiblemente 0, 1 o 2.
 Los tres átomos E^{2C} a E^{4C} en una molécula pueden ser idénticos o diferentes. Si E^{1C} es fósforo, entonces E^{2C} a E^{4C} son preferiblemente carbono. Si E^{1C} es nitrógeno, entonces E^{2C} a E^{4C} son preferiblemente nitrógeno o carbono, preferiblemente carbono.
 Los sustituyentes $R^{1C}-R^{3C}$ y $R^{12C}-R^{17C}$ pueden variarse dentro de un amplio rango. Posibles sustituyentes orgánicos
 40 $R^{1C}-R^{3C}$ y $R^{12C}-R^{17C}$ son, por ejemplo, los siguientes: alquilo C_1-C_{22} que puede ser lineal o ramificado, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo o n-dodecilo, cicloalquilo de 5 a 7 miembros que puede a su vez tener un grupo alquilo C_1-C_{10} y/o un grupo arilo C_6-C_{10} como sustituyente, por ejemplo, ciclopropano, ciclobutano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclononano o ciclodecano, alqueno C_2-C_{22} que puede ser lineal, cíclico o ramificado y en el que el enlace doble puede ser interno o terminal, por ejemplo, vinilo, 1-alilo, 2-alilo, 3-alilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo, ciclooctenilo o ciclooctadienilo, arilo C_6-C_{22} que puede tener además grupos alquilo como sustituyentes, por ejemplo, fenilo, naftilo, bifenilo, antranilo, o-, m-, p-metilfenilo, 2,3-, 2,4-, 2,5- o 2,6-dimetilfenilo, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- o 3,4,5-trimetilfenilo o arilalquilo que puede tener además grupos alquilo como sustituyentes, por ejemplo, bencilo, o-, m-, p-metilbencilo, 1- o 2-etilfenilo, donde dos radicales R^{1C} a
 50 R^{3C} y/o dos radicales vecinales $R^{12C}-R^{17C}$ pueden unirse opcionalmente para formar un anillo de 5, 6 o 7 miembros y/o dos de los radicales vecinales $R^{1C}-R^{3C}$ y/o dos de los radicales vecinales $R^{12C}-R^{17C}$ pueden unirse para formar un heterociclo de cinco, seis o siete miembros que comprende al menos un átomo del grupo que consiste en N, P, O y S y/o los radicales orgánicos $R^{1C}-R^{3C}$ y/o $R^{12C}-R^{17C}$ también se pueden sustituir por halógenos tales como flúor, cloro o bromo. Asimismo, $R^{1C}-R^{3C}$ y $R^{12C}-R^{17C}$ pueden ser amino NR^{18C}_2 o N(SiR^{19C}_3)₂, alcoxi o ariloxi OR^{18C} , por ejemplo dimetilamino, N-pirrolidinilo, picolinilo, metoxi, etoxi o isopropoxi, o halógeno tal como flúor, cloro o bromo. En sustituyentes de organosilicio SiR^{19C}_3 , los posibles radicales R^{19C} son los mismos radicales carboorgánicos que se han mencionado en detalle anteriormente para $R^{1C}-R^{3C}$, donde dos radicales R^{19C} pueden también unirse
 55 opcionalmente para formar un anillo de 5 o 6 miembros, por ejemplo, trimetilsililo, trietilsililo, butildimetilsililo, tributilsililo, tri-terc-butilsililo, trialilsililo, trifenilsililo o dimetilfenilsililo. Estos radicales SiR^{19C}_3 también se pueden unir a $E^{2C}-E^{4C}$ por medio de un oxígeno o nitrógeno, por ejemplo, trimetilsililoxi, trietilsililoxi, butildimetilsililoxi, tributilsililoxi o tri-terc-butilsililoxi.
 60

Radicales preferidos $R^{1C}-R^{3C}$ son hidrógeno, metilo, trifluorometilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, vinilo, alilo, bencilo, fenilo, fenilos orto dialquilo u orto dicloro sustituidos, fenilos trialquilo o tricloro sustituidos, naftilo, bifenilo y antranilo. Sustituyentes de organosilicio particularmente útiles

son grupos de trialquilsililo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo, preferiblemente grupos trimetilsililo.

Radicales preferidos R^{12C} , R^{14C} , R^{15C} , R^{17C} son hidrógeno, metilo, trifluorometilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, vinilo, alilo, bencilo, fenilo, flúor, cloro y bromo, preferiblemente hidrógeno. R^{12C} , R^{14C} , R^{15C} y R^{17C} son preferiblemente hidrógeno.

Radicales preferidos R^{13C} y R^{16C} son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo C_1 - C_{22} o halógeno y son preferiblemente hidrógeno, metilo y cloro.

Radicales preferidos R^{8C} y R^{10C} son halógeno, en particular cloro.

Radicales preferidos R^{9C} y R^{11C} son metilo.

Se le da preferencia a R^{12C} , R^{14C} , R^{15C} y R^{17C} siendo idénticos y R^{13C} y R^{16C} siendo idénticos. Esto también se aplica preferiblemente a las realizaciones preferidas descritas anteriormente.

Los sustituyentes R^{4C} - R^{7C} también pueden ser variados dentro de un amplio rango. Posibles sustituyentes orgánicos R^{4C} - R^{7C} son, por ejemplo, los siguientes: alquilo C_1 - C_{22} que puede ser lineal o ramificado, por ejemplo, metilo, etilo,

n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo o n-dodecilo, cicloalquilo de 5 a 7 miembros que puede a su vez tener un grupo alquilo C_1 - C_{10} y/o un grupo arilo C_6 - C_{10} como sustituyente, por ejemplo, ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclónonano o ciclododecano, alqueno C_2 - C_{22} que puede ser lineal, cíclico o ramificado y en el que el enlace doble puede ser interno o terminal, por ejemplo, vinilo, 1-alilo, 2-alilo, 3-alilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, ciclopentenilo,

ciclohexenilo, ciclooctenilo o ciclooctadienilo, arilo C_6 - C_{22} que puede tener además grupos alquilo como sustituyentes, por ejemplo, fenilo, naftilo, bifenilo, antranilo, o-, m-, p-metilfenilo, 2,3-, 2,4-, 2,5- o 2,6-dimetilfenilo, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- o 3,4,5-trimetilfenilo o arilalquilo que puede tener además grupos alquilo como sustituyentes, por ejemplo, bencilo, o-, m-, p-metilbencilo, 1- o 2-etilfenilo, donde dos radicales R^{4C} a R^{7C} pueden unirse opcionalmente para formar un anillo de 5, 6 o 7 miembros y/o dos radicales geminales R^{4C} - R^{7C} pueden unirse

para formar un heterociclo de cinco, seis o siete miembros que comprende al menos un átomo del grupo que consiste en N, P, O y S y/o los radicales orgánicos R^{4C} - R^{7C} también se pueden sustituir por halógenos tales como flúor, cloro o bromo. Asimismo, R^{4C} - R^{7C} pueden ser amino, NR^{18C}_2 o $N(SiR^{19C}_3)_2$, por ejemplo dimetilamino, N-pirrolidinilo o picolinilo. En sustituyentes de organosilicio SiR^{19C}_3 , los posibles radicales R^{19C} son los mismos radicales carboorgánicos que se han mencionado anteriormente para R^{1C} - R^{3C} , donde dos radicales R^{19C} pueden también unirse opcionalmente para formar un anillo de 5 o 6 miembros, por ejemplo, trimetilsililo, trietilsililo, butildimetilsililo, tributilsililo, tri-terc-butilsililo, trialilsililo, trifenilsililo o dimetilfenilsililo. Estos radicales SiR^{19C}_3 también pueden unirse por medio de nitrógeno al carbono que contiene los mismos. Cuando v es 0, R^{6C} es un enlace con L^{1C} y/o R^{7C} es un enlace con L^{2C} , de forma tal que L^{1C} forma un enlace doble con el átomo de carbono que tiene R^{4C} y/o L^{2C} forma un enlace doble con el átomo de carbono que tiene R^{5C} .

Radicales preferidos R^{4C} - R^{7C} son hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, bencilo, fenilo, fenilos orto dialquilo u orto dicloro sustituidos, fenilos trialquilo o tricloro sustituidos, naftilo, bifenilo y antranilo. También se le da preferencia a los sustituyentes de amida NR^{18C}_2 , en particular amidas secundarias tales como dimetilamida, N-etilmetilamida, dietilamida, N-metilpropilamida, N-metilisopropilamida, N-etilisopropilamida, dipropilamida, diisopropilamida, N-metilbutilamida, N-etilbutilamida, N-metil-terc-butilamida, N-terc-butilisopropilamida, dibutilamida, di-sec-butilamida, diisobutilamida, terc-amil-terc-butilamida, dipentilamida, N-metilhexilamida, dihexilamida, terc-amil-terc-octilamida, dioctilamida, bis(2-etilhexil)amida, didecilamida, N-metiloctadecilamida, N-metilciclohexilamida, N-etilciclohexilamida, N-isopropilciclohexilamida, N-terc-butilciclohexilamida, dicitclohexilamida, pirrolidina, piperidina, hexametilenimina, decahidroquinolina, difenilamina, N-metilanelida o N-etilanelida.

L^{1C} y L^{2C} son cada uno, independientemente uno del otro, nitrógeno o fósforo, preferiblemente nitrógeno, y cuando v es 0 puede formar un enlace doble con el átomo de carbono que tiene R^{4C} o R^{5C} . Cuando v es 0, L^{1C} y/o L^{2C} junto con el átomo de carbono que tiene R^{4C} o R^{5C} preferiblemente forman un grupo imino $-CR^{4C}=N-$ o $-CR^{5C}=N-$. Cuando v es 1, L^{1C} y/o L^{2C} junto con el átomo de carbono que tiene R^{4C} o R^{5C} preferiblemente forman un grupo amido $-CR^{4C}R^{6C}-N-$ o $-CR^{5C}R^{7C}-N-$.

Los ligandos X^c se determinan, por ejemplo, por la elección de los compuestos de partida metálicos correspondientes que se utilizan para la síntesis de los complejos metálicos de transición tardía, pero también pueden variar posteriormente. Ligando X^c preferidos son los halógenos tales como flúor, cloro, bromo o yodo y preferiblemente cloro. Los radicales alquilo tales como metilo, etilo, propilo, butilo, vinilo, alilo, fenilo o bencilo también se pueden utilizar como ligandos X^c . Otros ligandos X^c son, meramente a modo de ejemplo y de manera no exhaustiva, trifluoroacetato, BF_4^- , PF_6^- y aniones coordinantes débiles o no coordinantes (ver, por ejemplo, S. Strauss en Chem. Rev. 1993, 93, 927-942) tales como $B(C_6F_5)_4^-$. Amidas, alcóxidos, sulfonatos, carboxilatos y β -dicetonatos también son ligandos X^c particularmente adecuados. Algunos de estos ligandos X^c sustituidos se utilizan en particular preferiblemente dado que pueden obtenerse de materiales de partida económicos y a los que se puede acceder fácilmente. De esta forma, una realización particularmente preferida se obtiene cuando X^c es dimetilamida, metóxido, etóxido, isopropóxido, fenóxido, naftóxido, triflato, p-toluenosulfonato, acetato o acetilacetato.

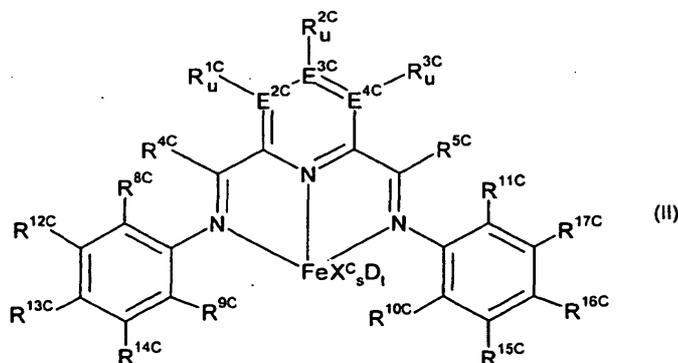
La variación de los radicales R^{18C} permite, por ejemplo, que las propiedades físicas tales como solubilidad se ajusten finamente. Posibles sustituyentes orgánicos R^{18C} son, por ejemplo, los siguientes: alquilo C_1 - C_{20} que puede ser lineal

o ramificado, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo o n-dodecilo, cicloalquilo de 5 a 7 miembros que puede a su vez tener un grupo arilo C₆-C₁₀ como sustituyente, por ejemplo, ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclononano o ciclododecano, alqueno C₂-C₂₀ que puede ser lineal, cíclico o ramificado y en el que el enlace doble puede ser interno o terminal, por ejemplo, vinilo, 1-alilo, 2-alilo, 3-alilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo, ciclooctenilo o ciclooctadienilo, arilo C₆-C₂₀ que puede tener además grupos alquilo y/o radicales que comprenden N u O como sustituyentes, por ejemplo, fenilo, naftilo, bifenilo, antrano, o-, m-, p-metilfenilo, 2,3-, 2,4-, 2,5- o 2,6-dimetilfenilo, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- o 3,4,5-trimetilfenilo, 2-metoxifenilo, 2-N,N-dimetilaminofenilo, o arilalquilo que puede tener además grupos alquilo como sustituyentes, por ejemplo, bencilo, o-, m-, p-metilbencilo, 1- o 2-etilfenilo, donde dos radicales R^{18C} pueden unirse opcionalmente para formar un anillo de 5 o 6 miembros y el R^{18C} orgánico también se puede sustituir por halógenos tales como flúor, cloro o bromo. En sustituyentes de organosilicio SiR^{19C}₃, los posibles radicales R^{19C} son los mismos radicales que se han mencionado anteriormente para R^{18C}, donde dos radicales R^{19C} pueden también unirse opcionalmente para formar un anillo de 5 o 6 miembros, por ejemplo, trimetilsililo, trietilsililo, butildimetilsililo, tributilsililo, tri-terc-butilsililo, trialilsililo, trifenilsililo o dimetilfenilsililo. Se le da preferencia al uso de alquilo C₁-C₁₀ tal como metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, terc-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo y también vinilo, alilo, bencilo y fenilo como radicales R^{18C}.

El número s de los ligandos X^c depende del estado de oxidación del metal de transición tardía. Por lo tanto, el número s no puede proporcionarse en términos generales. El estado de oxidación del complejo metálico de transición tardía en complejos catalíticamente activos normalmente es conocido por los expertos en la técnica. Sin embargo, también es posible utilizar complejos cuyo estado de oxidación no corresponde con aquel del catalizador activo. Dichos complejos pueden reducirse u oxidarse de manera apropiada por medio de activadores adecuados. Se le da preferencia a los compuestos de hierro en el estado de oxidación +3 o +2.

D es un donante sin carga, preferiblemente una base de Lewis o ácido de Lewis sin carga, por ejemplo una amina, alcohol, éter, cetona, aldehído, éster, sulfuro o fosfina, que puede unirse al centro del metal de transición tardía o estar comprendido como disolvente residual a partir de la preparación de los complejos metálicos de transición tardía.

El número t de los ligandos D puede ser de 0 a 4 y a menudo depende de los disolventes en los que se prepara el complejo metálico de transición tardía y el tiempo durante el cual los complejos resultantes se secan y puede ser también, por lo tanto, un número no entero tal como 0,5 o 1,5. t es preferiblemente 0, 1 a 2. [0073] Realizaciones preferidas son complejos de hierro de la fórmula (II)



- halógeno, $\text{NR}^{18\text{C}}_2$, $\text{OR}^{18\text{C}}$, $\text{SiR}^{19\text{C}}_3$, donde los radicales orgánicos $\text{R}^{1\text{C}}\text{-R}^{3\text{C}}$ también se pueden sustituir por halógenos y/o dos radicales vecinales $\text{R}^{12\text{C}}\text{-R}^{17\text{C}}$ también pueden unirse para formar un anillo de cinco, seis o siete miembros y/o dos radicales vecinales $\text{R}^{8\text{C}}\text{-R}^{17\text{C}}$ pueden unirse para formar un heterociclo de cinco, seis o siete miembros que comprende al menos un átomo del grupo que consiste en N, P, O y S,
- 5 v es independientemente 0 o 1,
 los radicales X^{c} son cada uno, independientemente uno del otro, flúor, cloro, bromo, yodo, hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, alquilarilo que tiene de 1-10 átomos de carbono en el radical alquilo y 6-20 átomos de carbono en el radical arilo, $\text{NR}^{18\text{C}}_2$, $\text{OR}^{18\text{C}}$, $\text{SR}^{18\text{C}}$, $\text{SO}_3\text{R}^{18\text{C}}$, $\text{OC(O)R}^{18\text{C}}$, CN, SCN, β -dicetonato, CO, BF_4^- , PF_6^- o aniones no coordinantes voluminosos y los radicales X^{c} pueden opcionalmente unirse entre sí,
- 10 los radicales $\text{R}^{18\text{C}}$ son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y 6-20 átomos de carbono en el radical arilo, $\text{SiR}^{19\text{C}}_3$, donde los radicales orgánicos $\text{R}^{18\text{C}}$ también pueden tener halógenos o grupos que comprenden nitrógeno u oxígeno como sustituyentes y dos radicales $\text{R}^{18\text{C}}$ también pueden unirse para formar un anillo de cinco o seis miembros,
- 15 los radicales $\text{R}^{19\text{C}}$ son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y 6-20 átomos de carbono en el radical arilo, donde los radicales orgánicos $\text{R}^{19\text{C}}$ también pueden tener halógenos o grupos que comprenden nitrógeno u oxígeno como sustituyentes y dos radicales $\text{R}^{19\text{C}}$ también pueden unirse para formar un anillo de cinco o seis miembros,
- 20 s es 1, 2, 3 o 4, preferiblemente 2 o 3,
 D es un donante sin carga y
 t es de 0 a 4, preferiblemente 0, 1 o 2.
 Las realizaciones descritas anteriormente y las realizaciones preferidas de manera similar se aplican a $\text{E}^{2\text{C}}\text{-E}^{4\text{C}}$, $\text{R}^{1\text{C}}\text{-R}^{3\text{C}}$, X^{c} , $\text{R}^{18\text{C}}$ y $\text{R}^{19\text{C}}$.
- 25 Los sustituyentes $\text{R}^{4\text{C}}\text{-R}^{5\text{C}}$ pueden ser variados dentro de un amplio rango. Posibles sustituyentes orgánicos $\text{R}^{4\text{C}}\text{-R}^{5\text{C}}$ son, por ejemplo, los siguientes: hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ que puede ser lineal o ramificado, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo o n-dodecilo, cicloalquilo de 5 a 7 miembros que puede a su vez tener un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ y/o un grupo arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ como sustituyente, por ejemplo, ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclononano o ciclododecano, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{22}$ que puede ser lineal, cíclico o ramificado y en el que el enlace doble puede ser interno o terminal, por ejemplo, vinilo, 1-alilo, 2-alilo, 3-alilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo, ciclooctenilo o ciclooctadienilo, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ que puede tener además grupos alquilo como sustituyentes, por ejemplo, fenilo, naftilo, bifenilo, antrano, o-, m-, p-metilfenilo, 2,3-, 2,4-, 2,5- o 2,6-dimetilfenilo, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- o 3,4,5-trimetilfenilo, o arilalquilo que puede tener además grupos alquilo como sustituyentes, por ejemplo, bencilo, o-, m-, p-metilbencilo, 1- o 2-etilfenilo, donde los radicales orgánicos $\text{R}^{4\text{C}}\text{-R}^{5\text{C}}$ también se puede sustituir opcionalmente por halógenos tales como flúor, cloro o bromo. Asimismo, $\text{R}^{4\text{C}}\text{-R}^{5\text{C}}$ pueden ser amino, $\text{NR}^{18\text{C}}_2$ o $\text{N(SiR}^{19\text{C}})_3$, por ejemplo dimetilamino, N-pirrolidinilo o picolinilo. En sustituyentes de organosilicio $\text{SiR}^{19\text{C}}_3$, los posibles radicales $\text{R}^{19\text{C}}$ son los mismos radicales orgánicos que se han mencionado anteriormente para $\text{R}^{1\text{C}}\text{-R}^{3\text{C}}$, donde dos radicales $\text{R}^{19\text{C}}$ pueden también unirse opcionalmente para formar un anillo de 5 o 6 miembros, por ejemplo, trimetilsililo, trietilsililo, butilodimetilsililo, tributilosililo, tri-terc-butilosililo, trialilsililo, trifenilsililo o dimetilfenilsililo. Estos radicales $\text{SiR}^{19\text{C}}_3$ también pueden unirse por medio de nitrógeno al carbono que contiene los mismos.
- 40 Radicales preferidos $\text{R}^{4\text{C}}\text{-R}^{5\text{C}}$ son hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo o bencilo, preferiblemente metilo.
- 45 Los sustituyentes $\text{R}^{12\text{C}}\text{-R}^{17\text{C}}$ pueden ser variados dentro de un amplio rango. Posibles sustituyentes orgánicos $\text{R}^{12\text{C}}\text{-R}^{17\text{C}}$ son, por ejemplo, los siguientes: alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ que puede ser lineal o ramificado, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo o n-dodecilo, cicloalquilo de 5 a 7 miembros que puede a su vez tener un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ y/o un grupo arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ como sustituyente, por ejemplo, ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclononano o ciclododecano, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{22}$ que puede ser lineal, cíclico o ramificado y en el que el enlace doble puede ser interno o terminal, por ejemplo, vinilo, 1-alilo, 2-alilo, 3-alilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo, ciclooctenilo o ciclooctadienilo, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ que puede tener además grupos alquilo como sustituyentes, por ejemplo, fenilo, naftilo, bifenilo, antrano, o-, m-, p-metilfenilo, 2,3-, 2,4-, 2,5- o 2,6-dimetilfenilo, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- o 3,4,5-trimetilfenilo o arilalquilo que puede tener además grupos alquilo como sustituyentes, por ejemplo, bencilo, o-, m-, p-metilbencilo, 1- o 2-etilfenilo, donde dos radicales $\text{R}^{12\text{C}}$ a $\text{R}^{17\text{C}}$ pueden unirse opcionalmente para formar un anillo de 5, 6 o 7 miembros y/o dos radicales vecinales $\text{R}^{12\text{C}}\text{-R}^{17\text{C}}$ pueden unirse para formar un heterociclo de cinco, seis o siete miembros que comprende al menos un átomo del grupo que consiste en N, P, O y S y/o los radicales orgánicos $\text{R}^{12\text{C}}\text{-R}^{17\text{C}}$ también se pueden sustituir por halógenos tales como flúor, cloro o bromo. Asimismo, $\text{R}^{12\text{C}}\text{-R}^{17\text{C}}$ pueden ser halógeno tal como flúor, cloro, bromo, amino $\text{NR}^{18\text{C}}_2$ o $\text{N(SiR}^{19\text{C}})_3$, alcoxi o ariloxi $\text{OR}^{18\text{C}}$, por ejemplo dimetilamino, N-pirrolidinilo, picolinilo, metoxi, etoxi o isopropoxi. En sustituyentes de organosilicio $\text{SiR}^{19\text{C}}_3$, los posibles radicales $\text{R}^{19\text{C}}$ son los mismos radicales carboorgánicos que se mencionaron anteriormente para $\text{R}^{1\text{C}}\text{-R}^{3\text{C}}$, donde dos radicales $\text{R}^{19\text{C}}$ pueden también unirse opcionalmente para formar un anillo de 5 o 6 miembros, por ejemplo, trimetilsililo, trietilsililo, butilodimetilsililo, tributilosililo, tri-terc-
- 65

oligomérico obtenidos de este modo están presentes como mezclas de moléculas de cadena lineal y cíclica de varias longitudes, de forma que debe considerarse un promedio. Los compuestos de aluminóxano también pueden estar presentes en una mezcla con otros alquilos metálicos, normalmente con alquilos de aluminio. Preparaciones de aluminóxano adecuadas como componente (C) están disponibles en el mercado.

5 Asimismo, aluminóxanos modificados en los que algunos de los radicales hidrocarburo han sido reemplazados por átomos de hidrógeno o radicales alcoxi, ariloxi, siloxi o amida también pueden utilizarse en lugar de los compuestos de aluminóxano de la fórmula general (III) o (IV) como componente (C).

10 Otro tipo de componente de activación adecuado (C) son los hidroxialuminóxanos. Estos pueden prepararse, por ejemplo, mediante adición de 0,5 a 1,2 equivalentes de agua, preferiblemente de 0,8 a 1,2 equivalentes de agua, por equivalente de aluminio de un compuesto de alquilaluminio, en particular preferiblemente triisobutilaluminio, a temperaturas bajas, normalmente por debajo de 0°C. Dichos compuestos y su uso en polimerización de olefinas se describen, por ejemplo, en el documento WO 00/24787. La relación atómica entre el aluminio del compuesto de hidroxialuminóxano y el metal de transición del catalizador Ziegler (A) o el complejo metálico de transición tardía (B) normalmente está en el rango de 1:1 a 100:1, preferiblemente de 10:1 a 50:1 y en particular preferiblemente en el rango de 20:1 a 40:1.

20 Como ácidos de Lewis sin cargar fuertes, se le da preferencia a los compuestos de la fórmula general (V)
 $M^{2D}X^{1D}X^{2D}X^{3D}$ (V)

en donde

M^{2D} es un elemento del grupo 13 de la Tabla Periódica de los Elementos, preferiblemente B, Al o Ga, más preferiblemente B,

25 X^{1D} , X^{2D} y X^{3D} son cada uno hidrógeno, alquilo C_1 - C_{10} , arilo C_6 - C_{15} , alquilarilo, arilalquilo, haloalquilo o haloarilo, teniendo cada uno de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y de 6 a 20 átomos en el radical arilo o flúor, cloro, bromo o yodo, preferiblemente un haloarilo, más preferiblemente pentafluorofenilo.

Otros ejemplos de ácidos de Lewis fuertes sin cargar se mencionan en el documento WO 00/31090.

30 Compuestos de aluminio adecuados (C) son trialquilaluminio y compuestos derivados de los mismos en los que un grupo alquilo ha sido reemplazado por un grupo alcoxi o por un átomo de halógeno, por ejemplo, por cloro o bromo. Los grupos alquilo pueden ser idénticos o diferentes. Son posibles tanto grupos alquilo lineales como ramificados. Se le da preferencia al uso de compuestos de trialquilaluminio cuyos grupos alquilo tienen de 1 a 8 átomos de carbono, por ejemplo, trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, trioctilaluminio o metildietilaluminio o mezclas de éstos.

35 Compuestos adecuados como componente (C) también incluyen boranos y boroxinas, por ejemplo, trialquilborano, triarilborano o trimetilboroxina. Se le da preferencia particular al uso de boranos que tienen al menos dos radicales arilo perfluorados. Se le da preferencia particular a compuestos de la fórmula general (V) en la que X^{1D} , X^{2D} y X^{3D} son idénticos, por ejemplo, trifenilborano, tris(4-fluorofenil)borano, tris(3,5-difluorofenil)borano, tris(4-fluorometilfenil)borano, tris(pentafluorofenil)borano, tris(tolil)borano, tris(3,5-dimetilfenil)borano, tris(3,5-difluorofenil)borano o tris(3,4,5 trifluorofenil)borano. Se utiliza preferiblemente tris(pentafluorofenil)borano.

40 Compuestos adecuados (C) se preparan preferiblemente mediante reacción de los compuestos de aluminio o boro de la fórmula (V) con agua, alcoholes, derivados de fenol, derivados de tiofenol o derivados de anilina, siendo los alcoholes halogenados y especialmente los perfluorados fenoles de particular importancia. Ejemplos de compuestos particularmente adecuados son pentafluorofenol, 1,1-bis(pentafluorofenil)metanol y 4-hidroxi-2,2',3,3',4',5,5',6,6'-nonafluoro-bifenilo. Ejemplos de combinaciones de compuestos de la fórmula (V) con ácidos de Brönsted son primero que nada trimetilaluminio/pentafluorofenol, trimetilaluminio/1-bis(pentafluorofenil)metanol, trimetilaluminio/4-hidroxi-2,2',3,3',4',5,5',6,6'-nonafluorobifenilo, trietilaluminio/pentafluorofenol, triisobutilaluminio/pentafluorofenol e hidrato de trietilaluminio/4,4'-dihidroxi-2,2',3,3',5,5',6,6'-octafluorobifenilo.

45 En compuestos de aluminio y boro adecuados adicionales de la fórmula (V), X^{1D} es un grupo OH, como en, por ejemplo, ácidos borónicos y ácidos borínicos, dándose preferencia a ácidos borínicos que tienen radicales arilo perfluorados, por ejemplo $(C_6F_5)_2BOH$.

50 Ácidos de Lewis sin carga fuertes que son adecuados como compuestos de activación (C) también incluyen los productos de reacción de la reacción de un ácido bórico con dos equivalentes de un trialquilo de aluminio o los productos de reacción de la reacción de un trialquilo de aluminio con dos equivalentes de un compuesto de hidrocarburo ácido fluorado, preferiblemente perfluorado, tal como pentafluorofenol o ácido bis(pentafluorofenil)borónico.

55 Compuestos iónicos adecuados que tienen cationes de ácido de Lewis son compuestos similares a sales del catión de la fórmula general (VI)

65 $[(M^{3D})^{a+}Q_1Q_2\dots Q_z]^{d+}$ (VI)
 donde

- M^{3D} es un elemento de los grupos 1 a 16 de la Tabla Periódica de los Elementos,
 Q₁ a O_z son radicales de carga negativa solos tales como alquilo C₁-C₂₈, arilo C₆-C₁₅, alquilarilo, arilalquilo, haloalquilo, haloarilo, teniendo cada uno de 6 a 20 átomos de carbono en el radical arilo y de 1 a 28 átomos de carbono en el radical alquilo, cicloalquilo C₃-C₁₀ que puede opcionalmente tener grupos alquilo C₁-C₁₀ como sustituyentes, halógeno, alcoxi-C₁C₂₈, ariloxi-C₆-C₁₅, sililo o grupos mercaptilo,
 5 a es un número entero de 1 a 6; y
 z es un número entero de 0 a 5,
 d corresponde a la diferencia a - z, pero d es mayor o igual a 1.
- 10 Cationes particularmente útiles son cationes de carbonio, cationes de oxonio y cationes de sulfonio y también complejos metálicos de transición catiónicos. Se le da preferencia al catión de trifenilmetilo, el catión de plata y el catión de 1,1'-dimetilferrocenilo. Preferiblemente tienen contraiones no coordinantes, en particular compuestos de boro tal como se menciona en el documento WO 91/09882, preferiblemente tetrakis(pentafluorofenil)borato.
- 15 Las sales que tienen aniones no coordinantes también se pueden preparar mediante combinación de un compuesto de boro o aluminio, por ejemplo, un alquilo de aluminio, con un segundo compuesto que puede reaccionar para unir dos o más átomos de boro o aluminio, por ejemplo agua, y un tercer compuesto que forma un compuesto iónico ionizante con el compuesto de boro o aluminio, por ejemplo, trifenilclorometano, u opcionalmente una base, preferiblemente una base que comprende nitrógeno orgánico tal como una amina, un derivado de anilina o un heterociclo de nitrógeno. Además, puede agregarse un cuarto compuesto que reacciona de manera similar con el compuesto de boro o aluminio, por ejemplo, pentafluorofenol.
- 20 Los compuestos iónicos que tienen ácidos de Brönsted como cationes preferiblemente de manera similar tienen contraiones no coordinantes. Como ácidos de Brönsted, se le da particular preferencia a la amina protonada o derivados de anilina. Cationes preferidos son N,N-dimetilanilinio, N,N-dimetilciclohexilamonio y N,N-dimetilbencilamonio y también derivados de los dos últimos.
- 25 Los compuestos que tienen heterociclos de boro aniónicos tal como se describen en el documento WO 9736937 también son adecuados como el componente C), preferiblemente boratobencenos de dimetilalanilinio o tritilboratabencenos.
- 30 Compuestos iónicos preferidos C) comprenden boratos que tienen al menos dos radicales arilo perfluorados. Se le da particular preferencia a tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio y preferiblemente tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilciclohexilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilbencilamonio o tetrakis(pentafluorofenil)borato de tritilo.
- 35 También es posible que dos o más aniones de borato se unan entre sí, como en el dianión [(C₆F₅)₂B-C₆F₄-B(C₆F₅)₂]²⁻, o el anión de borato puede unirse por medio de un puente a un grupo funcional adecuado sobre la superficie de soporte.
- 40 Compuestos de activación (C) adecuados adicionales se enumeran en el documento WO 00/31090.
- La cantidad de ácidos de Lewis sin carga fuertes, compuestos iónicos que tienen cationes de ácido de Lewis o compuestos iónicos que tienen ácidos de Brönsted como cationes preferiblemente es de 0,1 a 20 equivalentes, preferiblemente de 1 a 10 equivalentes y particularmente preferiblemente de 1 a 2 equivalentes, en base al catalizador Ziegler (A) o el complejo metálico de transición tardía (B).
- 45 Compuestos de activación adecuados (C) también incluyen compuestos de boro-aluminio tales como di[bis(pentafluorofenil)boroxi]metilalano. Los compuestos de boro-aluminio correspondientes son, por ejemplo, aquellos divulgados en el documento WO 99/06414.
- 50 También es posible utilizar mezclas de todos los compuestos de activación (C) mencionados anteriormente. Mezclas preferidas comprenden aluminóxanos, preferiblemente metilaluminóxano, y un compuesto iónico, preferiblemente uno que comprende un anión de tetrakis(pentafluorofenil)borato, y/o un ácido de Lewis sin carga fuerte, preferiblemente tris(pentafluorofenil)borano o una boroxina.
- 55 Tanto el catalizador Ziegler (A) como el complejo metálico de transición tardía (B) y también los compuestos de activación (C) se utilizan preferiblemente en un disolvente, dándose preferencia a hidrocarburos aromáticos que tienen de 6 a 20 átomos de carbono, en particular, xilenos, tolueno, pentano, hexano, heptano o mezclas de éstos. Asimismo, es posible utilizar un compuesto de activación (C) que puede utilizarse al mismo tiempo como soporte (D).
- 60 Dichos sistemas se obtienen, por ejemplo, de un óxido inorgánico tratado con alcóxido de circonio y posterior cloración, por ejemplo, por medio de un tetracloruro de carbono. La preparación de dichos sistemas se describe, por ejemplo, en el documento WO 01/41920.
- 65 Las combinaciones de las realizaciones preferidas de (C) con las realizaciones preferidas de (A) y/o (B) son particularmente preferidas.

Como activador conjunto (C) para los componentes catalizadores (A) y (B), se le da preferencia al uso de un aluminóxano. Activadores conjuntos (C) particularmente útiles adicionales son los productos de reacción de compuestos de aluminio de la fórmula (V) con alcoholes o fenoles perfluorados.

5 Para permitir que el componente Ziegler (A) y el complejo metálico de transición tardía (B) se utilicen en la fase gaseosa o en suspensión en los procesos de polimerización, a menudo es ventajoso que los complejos se utilicen en forma de un sólido, es decir, para que se apliquen a un soporte sólido (D). Asimismo, los complejos soportados tienen alta productividad. Los catalizadores Ziegler (A) y/o el complejo metálico de transición tardía (B) pueden, por lo tanto, inmovilizarse opcionalmente en un soporte orgánico o inorgánico (D) y utilizarse en forma sostenida en la polimerización. Esto permite, por ejemplo, que se eviten depósitos en el reactor y que se controle la morfología del polímero. Como materiales de soporte, se le da preferencia al uso de gel de sílice, cloruro de magnesio, óxido de aluminio, materiales mesoporosos, aluminosilicatos, hidrotalcitas y polímeros orgánicos tales como polietileno, polipropileno, poliestireno, politetrafluoroetileno o polímeros que tienen grupos funcionales polares, por ejemplo, copolímeros de eteno y ésteres acrílicos, acroleína o acetato de vinilo.

15 La composición catalizadora preferida de acuerdo con la invención comprende uno o más componentes de soporte. Ambos componentes (A) y (B) son soportados. Los componentes (A) y (B) se aplican a un soporte conjunto para asegurar una proximidad espacial relativa de los diversos sitios catalizadores y de esta manera logran un buen mezclado de los diferentes polímeros formados.

20 Para producir los sistemas catalizadores de la invención, uno de los componentes (A) y uno de los componentes (B) y/o el activador (C) preferiblemente se inmovilizan sobre el soporte (D) por fisiorción o por medio de una reacción química, es decir, unión covalente de los componentes, con grupos reactivos de la superficie de soporte. El orden en el que se combinan el componente de soporte (D), el catalizador Ziegler (A), el complejo metálico de transición tardía (B) y el compuesto de activación (C) es en principio irrelevante. Después de los pasos individuales del proceso, los distintos intermediarios pueden lavarse con disolventes inertes adecuados, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos o aromáticos.

30 El catalizador Ziegler (A), el complejo metálico de transición tardía (B) y el compuesto de activación (C) pueden inmovilizarse de forma independiente uno del otro, por ejemplo, sucesivamente o simultáneamente. De esta forma, el componente de soporte (D) puede ponerse en contacto primero con el compuesto o los compuestos de activación (C) o el componente de soporte (D) puede ponerse en contacto primero con el catalizador Ziegler (A) y/o el complejo metálico de transición (B). La preactivación del catalizador Ziegler con uno o más compuestos de activación (C) antes de mezclar con el soporte (D) también es posible. El componente metálico de transición tardía puede, por ejemplo, hacerse reaccionar simultáneamente con el complejo metálico de transición con el compuesto de activación (C) o puede preactivarse por separado por medio de éste. El complejo metálico de transición tardía (B) puede aplicarse sobre el soporte antes o después del catalizador Ziegler preactivado (A). En una realización posible, el catalizador Ziegler (A) y/o el complejo metálico de transición tardía (B) también se pueden preparar en presencia del material de soporte. Un método adicional de inmovilización es la prepolimerización del sistema catalizador con o sin aplicación previa a un soporte.

45 La inmovilización generalmente se lleva a cabo en un disolvente inerte que puede filtrarse o evaporarse después de la inmovilización. Después de los pasos individuales del proceso, los intermediarios sólidos pueden lavarse con disolventes inertes adecuados, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos o aromáticos, y secarse. También es posible el uso del catalizador soportado aún fresco.

50 En una forma preferida de la preparación del sistema catalizador soportado, al menos un complejo metálico de transición tardía se pone en contacto con un compuesto de activación (C) y se mezcla posteriormente con el material de soporte deshidratado o pasivado (D). El catalizador Ziegler (A) de manera similar se pone en contacto con al menos un compuesto de activación (C) en un disolvente adecuado, preferiblemente resultando en un producto de reacción soluble, un aducto o una mezcla. La preparación obtenida de este modo se mezcla luego con el complejo metálico de transición tardía, que se utiliza ya sea directamente o después de separar el disolvente, y el disolvente se elimina completa o parcialmente. El sistema catalizador soportado resultante se seca preferiblemente para asegurar que el disolvente se elimine por completo o en gran medida de los poros del material de soporte. El catalizador soportado preferiblemente se obtiene como un polvo de flujo libre. Ejemplos de la implementación industrial de los procesos anteriores se describen en los documentos WO 96/00243, WO 98/40419 o WO 00/05277. Otra realización preferida comprende aplicar primero el compuesto de activación (C) al componente de soporte (D) y poner en contacto posteriormente este compuesto soportado con el catalizador Ziegler (A) y el complejo metálico de transición tardía (B). Como componente de soporte (D), se le da preferencia al uso de soportes finamente divididos que pueden ser cualquier sólido orgánico o inorgánico. En particular, el componente de soporte (D) puede ser un soporte poroso tal como talco, un silicato laminado tal como montmorillonita o mica, un óxido inorgánico o un polvo de polímero finamente dividido (por ejemplo, poliolefina o polímero que tiene grupos funcionales polares).

65 Los materiales de soporte utilizados preferiblemente tienen un área superficial específica en el rango de 10 a 1000 m²/g, un volumen de poros en el rango de 0,1 a 5 ml/g y un tamaño de partícula medio de 1 a 500 µm. Se le da preferencia a los soportes que tienen un área superficial específica en el rango de 50 a 700 m²/g, un volumen de

poros en el rango de 0,4 a 3,5 ml/g y un tamaño de partícula medio de 5 a 350 μm . Se le da particular preferencia a los soportes que tienen un área superficial específica en el rango de 200 a 550 m^2/g , un volumen de poros en el rango de 0,5 a 3,0 ml/g y un tamaño de partícula medio de 5 a 150 μm .

- 5 El soporte inorgánico puede someterse a un tratamiento térmico, por ejemplo, para retirar el agua absorbida. Dicho tratamiento de secado generalmente se lleva a cabo a temperaturas en el rango de 50 a 1000°C, preferiblemente de 100 a 600°C, realizándose el secado a desde 100 hasta 200°C preferiblemente a presión reducida y/o bajo una capa de gas inerte (por ejemplo, nitrógeno), o el soporte inorgánico puede calcinarse a temperaturas de 200 a 1000°C para obtener, si corresponde, la estructura deseada del sólido y/o la concentración de OH deseada en la superficie.
- 10 El soporte también puede tratarse químicamente utilizando desecantes habituales tales como alquilos metálicos, preferiblemente alquilos de aluminio, clorosilanos o SiCl_4 o de lo contrario metilaluminoxano. Métodos de tratamiento apropiados se describen, por ejemplo, en el documento WO 00/31090.

- 15 El material de soporte inorgánico también se puede modificar químicamente. Por ejemplo, el tratamiento de gel de sílice con NH_4SiF_6 u otros agentes fluorantes conduce a la fluoración de la superficie de gel de sílice o el tratamiento de geles de sílice con silanos que comprenden grupos que comprenden nitrógeno, flúor o azufre conduce a superficies de gel de sílice correspondientemente modificadas. El material de soporte preferiblemente no es un aducto de la fórmula $\text{MgT}_2^* \text{ y } \text{AlR}^{\text{V}}_{\text{i}}(\text{OR}^{\text{W}})_{3-\text{i}}$, donde Mg es magnesio, T es cloro, bromo o yodo, Al es aluminio, R^{W} es un radical alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ lineal o ramificado, y está en el rango de 6,00 a 0,05, j está en el rango de 3 a 0,1 y R^{V} representa sustituyentes que son idénticos o diferentes y son radicales de hidrocarburo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, alquilos $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alquenos $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, alquinos $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, arilos $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, alquilarilos $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ o radicales arilalquilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ lineales o ramificados, cíclicos o acíclicos, que pueden comprender átomos de silicio o germanio.

- 25 Los materiales de soporte orgánicos tales como polvos de poliolefina finamente divididos (por ejemplo, polietileno, polipropileno o poliestireno) también se pueden utilizar y deberían de manera similar estar libres, preferiblemente, de humedad adherente, residuos de disolvente u otras impurezas por medio de operaciones apropiadas de purificación y secado antes de su uso. También es posible utilizar soportes poliméricos funcionalizados, por ejemplo, aquellos a base de poliestireno, polietileno, polipropileno o polibutileno, mediante cuyos grupos funcionales, por ejemplo grupos amonio o hidroxilo, al menos uno de los componentes catalizadores puede ser inmovilizado. También se pueden usar mezclas poliméricas.
- 30

- Óxidos inorgánicos adecuados como componente de soporte (D) se pueden encontrar en los grupos 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 y 16 de la Tabla Periódica de los Elementos. Ejemplos de óxidos preferidos como soportes comprenden dióxido de silicio, óxido de aluminio y óxidos mixtos de los elementos calcio, aluminio, silicio, magnesio o titanio y también mezclas de óxido correspondientes.
- 35

- Otros óxidos inorgánicos que pueden utilizarse solos o en combinación con los soportes oxídicos preferidos mencionados anteriormente son, por ejemplo, MgO , CaO , AlPO_4 , ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 o mezclas de los mismos.
- 40 Otros materiales de soporte inorgánicos preferidos son haluros inorgánicos tales como MgCl_2 o carbonatos tales como Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , sulfatos tales como Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, BaSO_4 , nitratos tales como KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ o $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

- Se le da preferencia a los geles de sílice como materiales de soporte sólido (D) para catalizadores para la polimerización de olefinas dado que este material posibilita la producción de partículas cuyo tamaño y estructura las hace adecuadas como soportes para polimerización de olefinas. Se ha encontrado que los geles de sílice secados por pulverización, que son aglomerados esféricos de partículas granuladas más pequeñas, es decir, las partículas primarias, son particularmente útiles aquí. Los geles de sílice pueden secarse y/o calcinarse antes de su uso.
- 45

- Los geles de sílice utilizados generalmente como polvos finamente divididos que tienen un diámetro de partícula medio D50 de 5 a 200 μm , preferiblemente de 10 a 150 μm , en particular preferiblemente de 15 a 100 μm y más preferiblemente de 20 a 70 μm , y normalmente tienen volúmenes de poros de 0,1 a 10 cm^3/g , preferiblemente de 0,2 a 5 cm^3/g , y áreas superficiales específicas de 30 a 1000 m^2/g , preferiblemente de 50 a 800 m^2/g y preferiblemente de 100 a 600 m^2/g . El catalizador Ziegler (A) preferiblemente se aplica en una cantidad tal que la concentración del metal de transición del catalizador Ziegler (A) en el sistema catalizador terminado es de 1 a 100 μmol , preferiblemente de 5 a 80 μmol y en particular preferiblemente de 10 a 60 μmol , por g de soporte (D).
- 50

- El sistema catalizador puede comprender, además, como componente adicional (E), un compuesto metálico de la fórmula general (VII),
- 55
$$\text{M}^{\text{G}}(\text{R}^{\text{1G}})_{\text{iG}}(\text{R}^{\text{2G}})_{\text{sG}}(\text{R}^{\text{3G}})_{\text{jG}} \quad (\text{VII})$$
- donde
- 60 M^{G} es Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, boro, aluminio, galio, indio, talio, zinc, preferiblemente Li, Na, K, Mg, boro, aluminio o Zn,

R^{1G} es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, arilo $\text{C}_8\text{-C}_{15}$, alquilarilo o arilalquilo teniendo cada uno de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y de 6 a 20 átomos de carbono en el radical arilo,

R^{2G} y R^{3G} son cada uno hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_{10} , arilo C_6-C_{15} , alquilarilo, arilalquilo o alcoxi, teniendo cada uno de 1 a 20 átomos de carbono en el radical alquilo y de 6 a 20 átomos de carbono en el radical arilo, o alcoxi con alquilo C_1-C_{10} o arilo C_6-C_{15} ,
 r^G es un número entero de 1 a 3

5 y
 s^G y t^G son números enteros de 0 a 2, con la suma $r^G+s^G+t^G$ correspondiente a la valencia de M^G ,
donde el componente (E) normalmente es idéntico al componente (C). También es posible utilizar mezclas de varios
componentes metálicos de la fórmula (VII).

10 Entre los compuestos metálicos de la fórmula general (VII), se le da preferencia a aquellos en los que
 M^G es litio, magnesio, boro o aluminio y
 R^3 es alquilo C_1-C_{20} .

15 Compuestos metálicos particularmente preferidos de la fórmula (VII) son metillitio, etillitio, n-butillitio, cloruro de
metilmagnesio, bromuro de metilmagnesio, cloruro de etilmagnesio, bromuro de etilmagnesio, cloruro de
butilmagnesio, dimetilmagnesio, dietilmagnesio, dibutilmagnesio, n-butil-n-octilmagnesio, n-butil-n-heptil-magnesio,
preferiblemente n-butil-n-octilmagnesio, tri-n-hexilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-
etilaluminio,
cloruro de dimetilaluminio, fluoruro de dimetilaluminio, dicloruro de metilaluminio, sesquicloruro de metilaluminio,
cloruro de dietilaluminio y trimetilaluminio y mezclas de los mismos. También pueden utilizarse productos de
hidrólisis parcial de alquilos de aluminio con alcoholes.

20 Si se utiliza un compuesto metálico (E), está comprendido preferiblemente en el sistema catalizador en una cantidad
tal que la relación molar entre M^G de fórmula (VII) y la suma de los metales de transición del catalizador Ziegler (A) y
el complejo metálico de transición tardía (B) es de 3000:1 a 0,1:1, preferiblemente de 800:1 a 0,2:1 y en particular
preferiblemente de 100:1 a 1:1.

25 En general, el compuesto metálico (E) de la fórmula general (VII) se utiliza como constituyente de un sistema
catalizador para la polimerización o copolimerización de olefinas. Aquí, el compuesto metálico (E) puede, por
ejemplo, utilizarse para producir un sólido catalizador que comprende el soporte (D) y/o agregarse durante o justo
antes de la polimerización. Los compuestos metálicos (E) utilizados pueden ser idénticos o diferentes. También es
posible, preferiblemente cuando el sólido catalizador no comprende ningún componente de activación (C), que el
sistema catalizador comprenda, además del sólido catalizador, uno o más compuestos de activación (C) que sean
30 idénticos o diferentes a cualquier compuesto (E) comprendido en el sólido catalizador.

El componente (E) puede de manera similar reaccionar en cualquier orden con los componentes (A), (B) y
opcionalmente (C) y (D). El componente (A) puede, por ejemplo, ponerse en contacto con los componentes (C) y/o
(D) ya sea antes o después de ponerse en contacto con las olefinas a polimerizar. También es posible el contacto
35 previo con uno o más componentes (C) antes de la mezcla con la olefina y posterior adición de la misma u otros
componentes (C) y/o (D) después de poner en contacto esta mezcla con la olefina. La preactivación generalmente
se lleva a cabo a temperaturas de 10-100°C, preferiblemente 20-80°C.

40 Asimismo, es posible que el sistema catalizador se prepolimerice primero con α -olefinas, preferiblemente 1-alquenos
 C_2-C_{10} lineales y preferiblemente con etileno o propileno, y el sólido catalizador prepolimerizado resultante se utilice
luego en la polimerización real. La relación molar entre el sólido catalizador utilizado en la prepolimerización y el
monómero prepolimerizado en el mismo normalmente está en el rango de 1:0.1 a 1:1000, preferiblemente de 1:1 a
1:200.

45 Asimismo, una pequeña cantidad de olefina, preferiblemente una α -olefina, por ejemplo, vinilciclohexano, estireno o
fenildimetilvinilsilano, como componente de modificación, un compuesto antiestático o inerte adecuado tal como cera
o aceite puede agregarse como aditivo durante o después de la producción del sistema catalizador. La relación
molar entre aditivos y la suma de catalizador Ziegler (A) y el complejo metálico de transición tardía (B) normalmente
es de 1:1000 a 1000:1, preferiblemente de 1:5 a 20:1.

50 La composición catalizadora de la invención o el sistema catalizador son adecuados para preparar polietileno que
tiene uso ventajoso y propiedades de procesamiento.

55 Para preparar el polietileno, el etileno es, como se describió anteriormente, polimerizado con α -olefinas que tienen
de 3 a 12 átomos de carbono.

En el proceso de copolimerización de la invención, el etileno se polimeriza con α -olefinas que tienen de 3 a 12
átomos de carbono. Las α -olefinas preferidas son alquenos C_2-C_{12} lineales o ramificados, preferiblemente 1-
alquenos C_2-C_{10} lineales tales como eteno, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno
60 o 1-alquenos C_2-C_{10} tales como 4-metil-1-penteno. Las α -olefinas particularmente preferidas son 1-alquenos C_4-C_{12} ,
preferiblemente 1-alquenos C_6-C_{10} lineales. También es posible polimerizar mezclas de varias α -olefinas. Se le da
preferencia a la polimerización de al menos una α -olefina seleccionada del grupo que consiste en eteno, propeno, 1-
buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno y 1-deceno. Preferiblemente se utilizan mezclas de monómeros
que comprenden al menos 50%mol de eteno.

65

El proceso de la invención para la polimerización de etileno con α -olefinas puede llevarse a cabo utilizando procesos de polimerización industrialmente conocidos a temperaturas en el rango de 60 a 350°C, preferiblemente de 0 a 200°C y en particular preferiblemente de 25 a 150°C, y a presiones de 0,5 a 4000 bar, preferiblemente de 1 a 100 bar y en particular preferiblemente de 3 a 40 bar. La polimerización se puede llevar a cabo de manera conocida en masa, en suspensión, en la fase gaseosa o en un medio supercrítico en los reactores habituales utilizados para la polimerización de las olefinas. Se puede llevar a cabo en lotes o preferiblemente de manera continua en una o más etapas. Son posibles procesos de polimerización de alta presión en reactores de tubos o autoclaves, procesos de solución, procesos de suspensión, procesos en fase gaseosa agitada y procesos de lecho fluidizado en fase gaseosa.

Las polimerizaciones normalmente se llevan a cabo a temperaturas en el rango de -60 a 350°C, preferiblemente en el rango de 20 a 300°C, y a presiones de 0,5 a 4000 bar. Los tiempos de residencia media normalmente son de 0,5 a 5 horas, preferiblemente de 0,5 a 3 horas. Los rangos de presión y temperatura ventajosos para llevar a cabo las polimerizaciones normalmente dependen del método de polimerización. En el caso de procesos de polimerización de alta presión, que normalmente se llevan a cabo a presiones de 1000 a 4000 bar, preferiblemente de 2000 a 3500 bar, también se fijan generalmente altas temperaturas de polimerización. Rangos de temperatura ventajosos para estos procesos de polimerización de alta presión son de 200 a 320°C, preferiblemente de 220 a 290°C. En el caso de procesos de polimerización de baja presión, generalmente se fija una temperatura que es al menos unos pocos grados inferior a la temperatura de ablandamiento del polímero. En particular, se fijan temperaturas de 50 a 180°C, preferiblemente de 70 a 120°C, en estos procesos de polimerización. En el caso de polimerizaciones de suspensión, la polimerización normalmente se lleva a cabo en un medio de suspensión, preferiblemente en un hidrocarburo inerte tal como isobutano o mezclas de hidrocarburos o de lo contrario en los propios monómeros. Las temperaturas de polimerización generalmente están en el rango de -20 a 115°C y la presión está generalmente en el rango de 1 a 100 bar. El contenido de sólidos de la suspensión generalmente está en el rango de 10 a 80%. La polimerización puede llevarse a cabo en lotes, por ejemplo, en autoclaves de agitación, o de forma continua, por ejemplo, en reactores de tubo, preferiblemente en reactores de bucle. En particular, pueden emplearse los procesos Phillips-PF tal como se describen en el documento US-A 3 242 150 y US-A 3 248 179. La polimerización de la fase gaseosa generalmente se lleva a cabo en el rango de 30 a 125°C a presiones de 1 a 50 bar.

Entre los procesos de polimerización mencionados, la polimerización en fase gaseosa, en particular los reactores de lecho fluidizado en fase gaseosa, polimerización de solución y polimerización de suspensión, en particular reactores en bucle y reactores de tanque agitado, son particularmente preferidos. La polimerización en fase gaseosa también se puede llevar a cabo en el modo condensado o supercondensado, en el que parte del gas de reciclaje se enfría hasta debajo del punto de rocío como una mezcla de dos fases en el reactor. Asimismo, es posible utilizar un reactor multizona en el que dos zonas de polimerización están unidas entre sí y el polímero se pasa alternativamente a través de estas dos zonas varias veces, siendo las dos zonas capaces de tener diferentes condiciones de polimerización. Dicho reactor se describe, por ejemplo, en el documento WO 97/04015. Los procesos de polimerización diferentes o idénticos pueden, si así se desea, conectarse en serie para formar una cascada de polimerización como, por ejemplo, en el proceso Hostalen®. También es posible la operación de dos o más procesos idénticos o diferentes en reactores paralelos. Asimismo, los reguladores de masa molar, por ejemplo, hidrógeno, o aditivos habituales tales como antiestáticos, pueden utilizarse conjuntamente en las polimerizaciones. Para obtener altas proporciones de grupos vinilo, la polimerización preferiblemente se lleva a cabo en ausencia de hidrógeno.

La polimerización se lleva a cabo preferiblemente en un solo reactor, en particular un reactor en fase gaseosa. El polietileno se obtiene mediante el uso del catalizador de la invención en la polimerización de etileno con α -olefinas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono. El polvo de polietileno obtenido directamente del reactor exhibe una homogeneidad muy alta, de forma que, a diferencia de los procesos de cascada, no es necesaria la extrusión posterior para obtener un producto homogéneo.

La producción de mezclas poliméricas al mezclar bien los componentes individuales o por extrusión por fusión en un extrusor o amasadora (ver, por ejemplo, "Polymer Blends" en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6a. Edición, 1998, Edición Electrónica) a menudo va acompañada de dificultades particulares. Las viscosidades de fusión de los componentes de alto peso molecular y bajo peso molecular de una mezcla de polietileno bimodal son muy diferentes. Mientras que el componente de bajo peso molecular es bastante fluido a las temperaturas habituales de aproximadamente 190-210°C para producir las mezclas, el componente de alto peso molecular solo se ablanda ("sopa de lentejas"). Por lo tanto, la mezcla homogénea de los dos componentes es muy difícil. Además, se sabe que el componente de alto peso molecular puede dañarse fácilmente por tensión térmica y por fuerzas de corte en el extrusor, de manera que las propiedades de la mezcla se deterioran. Por lo tanto, la calidad de mezclado de dichas mezclas de polietileno a menudo no es satisfactoria.

La calidad de mezclado del polvo de polietileno obtenido directamente del reactor se puede evaluar mediante valoración de discos finos ("secciones de micrófono") de una muestra bajo un microscopio óptico. Las heterogeneidades aparecen en forma de puntos o "manchas blancas". Los puntos o "manchas blancas" son predominantemente partículas de viscosidad alta de alto peso molecular en una matriz de viscosidad baja (ver, por ejemplo, U. Burkhardt et al. en "Aufbereiten von Polymeren mit neuartigen Eigenschaften", VDI-Verlag, Düsseldorf

1995, pág. 71). Dichas inclusiones pueden alcanzar un tamaño de hasta 300 μm , provocan agrietamientos por tensión y fractura por fragilidad de los componentes. Cuanto mejor sea la calidad del mezclado de un polímero, menos inclusiones estarán presentes y más pequeñas serán estas inclusiones. La calidad del mezclado de un polímero se determina cuantitativamente de acuerdo con la norma ISO 13949. De acuerdo con el método de medición, se prepara una sección de micrótopo a partir de una mezcla del polímero, se determina el número y tamaño de estas inclusiones y se proporciona un grado para la calidad de mezclado del polímero de acuerdo con un esquema de evaluación establecido.

Una importante aplicación de polietilenos bimodales es su uso para producir tubos de presión para el transporte de gas, agua industrial y aguas residuales. Los tubos de presión de polietileno cada vez reemplazan más a los tubos de metal. En dicha aplicación es importante una vida útil muy larga del tubo, sin temer que ocurra desgaste ni fractura por fragilidad. Incluso pequeños defectos o hendiduras en un tubo de presión pueden crecer a bajas presiones y producir fractura por fragilidad, siendo este proceso capaz de ser acelerado por un aumento en la temperatura y/o químicos agresivos. Por lo tanto, es extremadamente importante reducir el número y tamaño de los defectos en un tubo, por ejemplo, puntos o "manchas blancas" siempre que sea posible.

La preparación del polietileno en el reactor reduce el consumo de energía, no requiere de procesos de mezclado posteriores y permite un simple control de las distribuciones de peso molecular y las fracciones de peso molecular de los diversos polímeros. Además, se logra un buen mezclado del polietileno.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

Los valores medidos descritos se determinaron de la siguiente forma:

Los espectros IR se midieron en películas de PE de 0,1 mm de espesor producidas mediante prensado a 180°C durante 15 minutos. El número de cadenas laterales de metilo por 1000 átomos de carbono de la cadena polimérica ($\text{CH}_3/1000$) se determinó por medio de IR de acuerdo con la norma ASTM D 6248-98.

La densidad de las muestras de polímero se determinó por medio de espectroscopía IR utilizando calibración química de espectros IR con respecto a la densidad determinada en el método de flotabilidad de acuerdo con la norma ISO 1183.

Las ramificaciones/1000 átomos de carbono se determinaron por medio de RMN ^{13}C , tal como lo describe James C. Randall, JMS-REV. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), 201-317 (1989) y se refieren al contenido total del grupo $\text{CH}_3/1000$ átomos de carbono, incluidos grupos terminales. Las cadenas laterales mayores que $\text{CH}_3/1000$ átomos de carbono se determinan de manera similar de esta forma (excluidos los grupos terminales).

El grado de ramificación en las fracciones poliméricas individuales se determina mediante el método de Holtrup (W. Holtrup, Makromol. Chem. 178, 2335 (1977)) acoplado con RMN ^{13}C .

La determinación de las distribuciones de masas molares y las medias M_n , M_w y M_w/M_n derivadas de las mismas se llevó a cabo mediante cromatografía de permeación en gel de alta temperatura utilizando un método descrito en DIN 55672-1:1995-02, ejemplar de febrero 1995. Las desviaciones de acuerdo con el estándar DIN mencionado son las siguientes: disolvente 1,2,4-triclorobenceno (TCB), temperatura del aparato y las soluciones 135°C y como detector de concentración un detector infrarrojo IR-4 PolymerChar (Valencia, Paterna 46980, España), capaz de utilizarse con TCB. Se utilizó un WATERS Alliance 2000 equipado con la siguiente precolumna SHODEX UT-G y columnas de separación SHODEX UT 806 M (3x) y SHODEX UT 807 conectadas en serie. El disolvente se destiló al vacío bajo nitrógeno y se estabilizó con 0,025% en peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol. La tasa de flujo utilizada fue de 1 ml/min, la inyección fue de 500 μl y la concentración de polímero estaba en el rango de 0,01% < conc. < 0,05% p/p. La calibración de peso molecular se estableció mediante el uso de estándares de poliestireno (PS) monodisperso de Polymer Laboratories (ahora Varian, Inc., Essex Road, Church Stretton, Shropshire, SY6 6AX, RU) en el rango de 580g/mol a 1160000g/mol y adicionalmente hexadecano. La curva de calibración se adaptó luego a polietileno (PE) mediante el método de Calibración Universal (Benoit H., Rempp P. y Grubisic Z., & en J. Polymer Sci., Phys. Ed., 5, 753(1967)). Los parámetros de Mark-Houwling utilizados hasta aquí fueron para PS: $k_{ps}=0,000121$ dl/g, $\alpha_{ps}=0,706$ y para PE $k_{PE}=0,000406$ dl/g, $\alpha_{PE}=0,725$, válido en TCB a 135°C. El registro de datos, la calibración y el cálculo se llevaron a cabo utilizando NTGPC_Contro_V6.02.03 y NTGPC_V6.4.24 (hs GmbH, Hauptstraße 36, D-55437 Ober-Hilbersheim) respectivamente.

La viscosidad intrínseca η , que es el valor del número de viscosidad por extrapolación de concentración de polímero a cero, se determinó mediante un viscosímetro automático Ubbelohde (Lauda PVS1) a una concentración de 0,001 g/ml en decalina como un disolvente y a una temperatura de 135°C de acuerdo con la norma EN ISO 1628-1:1998.

A los efectos de la presente invención, la expresión "HLM1" es, tal como se conoce, la abreviatura de "tasa de flujo de fusión de carga alta" y esta propiedad se mide siempre a 190°C bajo una carga de 21,6 kg (190°C/21, 6 kg) de acuerdo con la norma ISO1133.

Abreviaturas utilizadas en la siguiente tabla:
Cat. - catalizador

Mw - masa molar en peso promedio
 Mn - masa molar en número promedio
 Densidad - densidad de polímero
 Los porcentajes son en peso, a menos que se indique lo contrario.

5

Ejemplo 1

Preparación de dicloruro de 2,6-diacetilpiridinabis(2-cloro-6-metilfenil)hierro. Se preparó 2,6-diacetilpiridinabis(2-cloro-6-metilfenil) como en el Ejemplo 2 del documento WO 98/27124 y se hizo reaccionar de manera análoga al cloruro de hierro (II) para formar dicloruro de 2,6-diacetilpiridinabis(2-cloro-6-metilfenil)hierro, como se divulga también en el documento WO 98/27124.

10

Ejemplo 2

Preparación de dicloruro de 2,6-diacetilpiridinabis(2,4-dicloro-6-metilfenil)hierro. Se preparó dicloruro de 2,6-diacetilpiridinabis(2,4-dicloro-6-metilfenil)hierro mediante el método de Qian et al., Organometallics 2003, 22, 4312-4321. Aquí, se agitaron 65,6 g de 2,6-diacetilpiridina (0,4 mol), 170 g de 2,4-dicloro-6-metilaniilina (0,483 mol), 32 g de gel de sílice tipo 135 y 160 g de tamiz molecular (4A) en 1500 ml de tolueno a 80°C durante 5 horas y se agregaron posteriormente 32 g adicionales de gel de sílice tipo 135 y 160 g de tamiz molecular (4A). La mezcla se agitó a 80°C durante 8 horas, el sólido insoluble se filtró y se lavó dos veces con tolueno. Se destiló el disolvente del filtrado obtenido de este modo, el residuo se mezcló con 200 ml de metanol y posteriormente se agitó a 55°C durante 1 hora. Se filtró la suspensión formada de este modo y el sólido obtenido se lavó con metanol y se liberó de disolvente. De esto resultaron 95 g de 2,6-diacetilpiridinabis(2,4-dicloro-6-metilfenil) en un rendimiento de 47%. La reacción con cloruro de hierro (II) se llevó a cabo mediante el método de Qian et al., Organometallics 2003, 22, 4312-4321.

15

20

Ejemplo 3

Preparación de un sistema catalizador mixto

Aplicación de dicloruro de 2,6-diacetilpiridinabis(2,4-dicloro-6-metilfenil)hierro a un catalizador Ziegler (Sylopol 5951 lote No. 8009 de Grace) como soporte

30

Se colocaron 70,2 g de Sylopol 5951 lote No. 8009 de Grace bajo argón en un recipiente de reacción. En paralelo, se mezclaron 2908,25 μmol de dicloruro de 2,6-diacetilpiridinabis(2,4-dicloro-6-metilfenil)hierro (40 $\mu\text{mol/g}$ de catalizador Ziegler) bajo argón en un segundo recipiente de reacción con 145,416 mmol de MAO (relación Fe:Al = 1:50). Esto resultó en una solución negra amarillenta-amarronada que se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos.

35

Esta solución se hizo gotear directamente luego en el catalizador Ziegler en una atmósfera de argón en un período de 15 minutos, manteniéndose la temperatura por debajo de 25°C. El producto se agitó a temperatura ambiente durante otras 2 horas. El sólido se secó a presión reducida hasta que fluyó libremente. Esto resultó en 98,5 g de catalizador que comprendían aún 14,9% de disolvente (en base al peso total y calculados sobre la base de todos los componentes completamente aplicados al soporte) y tuvo una densidad aparente de 630 g/l.

40

Ejemplo 4

Polimerización del catalizador del Ejemplo 3

45

La polimerización de etileno se llevó a cabo en un reactor de lecho fluidizado que tenía un diámetro de 0,5 m. La polimerización se llevó a cabo a una temperatura de reacción de 94°C, una presión de reacción de 19,9 bar y una producción de 5,2 kg/h. El gas del reactor comprendía 1,49% en volumen de hexano, 44,76% en volumen de propano y 9,64% en volumen de hidrógeno. Se utilizó 1,49% en volumen de hexano como comonomero. Se cuantificaron 0,1 g/h de triisobutilaluminio y 0,043 g/h de Costelan en cada caso. Costelan AS 100 (de Costenoble, Eschborn, Alemania) es un antiestático. Los catalizadores del Ejemplo 3 sirvieron como catalizadores. La productividad fue de 5383 g de PE/g de catalizador. El polímero obtenido tuvo una viscosidad intrínseca de 2,41 dl/g y un HLMI de 17,5 g/10 min.

50

Ejemplo 5

Aplicación de dicloruro de 2,6-diacetilpiridinabis(2,4-dicloro-6-metilfenil)hierro a un catalizador Ziegler como soporte

55

Se colocaron 241,5 g de un catalizador Ziegler que comprendía 2,4% de Mg, 9,2% de Cl, 2,4% de Ti y 0,09% de Al (la cantidad corresponde a 236,7 g de catalizador Ziegler seco con un contenido de humedad residual de 2%) bajo argón en un recipiente de reacción. En paralelo, se mezclaron 7101 μmol de dicloruro de 2,6-diacetilpiridinabis(2,4-dicloro-6-metilfenil)hierro (preparado como en el Ejemplo 1 a 2 en EP06026752.3) (30 $\mu\text{mol/g}$ de catalizador Ziegler seco) bajo argón en un segundo recipiente de reacción con 1.349,2 mmol de MAO (relación Fe:Al = 1:190). Esto resultó en una solución negra amarronada que se agitó a temperatura ambiente durante 15 minutos.

60

Esta solución se hizo gotear posteriormente directamente en el catalizador Ziegler bajo una atmósfera de argón a una temperatura de 0°C en un período de 15 minutos. Después de 30 minutos, la solución se entibió hasta alcanzar la temperatura ambiente. El producto se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora. El sólido se secó a presión reducida hasta que fluyó libremente. Esto resultó en 416,3 g de catalizador que comprendían aún 23,3% de disolvente (en base al peso total y calculados sobre la base de todos los componentes completamente aplicados al soporte) y tuvo una densidad aparente de 546 g/l.

65

Ejemplos 6 y 7

Polimerización

Se introdujeron 400 ml de isobutano, la cantidad de 1-hexeno indicada en la Tabla 2 como comonómero y 60 mg de triisobutilaluminio en un autoclave de 1 l que se había hecho inerte por medio de argón y finalmente se agregó el sólido catalizador obtenido en el Ejemplo 5. La polimerización se llevó a cabo durante 60 minutos a una presión de etileno de 40 bar y 90°C. La polimerización se detuvo liberando la presión. En el caso del Ejemplo 6, se agregaron 153 mg de sólido catalizador y se obtuvieron 137 g de polietileno, de forma que la productividad fue de 895 g/g de catalizador. En el caso del Ejemplo 7, se agregaron 189 mg de sólido catalizador y se obtuvieron 47 g de polietileno, de forma que la productividad fue de 248,7 g/g de catalizador.

Ejemplo 8

Aplicación de dicloruro de 2,6-diacetilpiridinabis(2,4-dicloro-6-metilfenilani)hierro a un catalizador Ziegler como soporte

Se colocaron 108,1 g de un catalizador Ziegler (del Ejemplo 1 del documento WO 2004/92232) que comprendía 2,4% de Mg, 9,2% de Cl, 2,4% de Ti y 0,09% de Al (la cantidad corresponde a 105,9 g de catalizador Ziegler seco con un contenido de humedad residual de 2%) bajo argón en un recipiente de reacción. En paralelo, se mezclaron 3170 μmol de dicloruro de 2,6-diacetilpiridinabis(2,4-dicloro-6-metilfenilani)hierro (30 $\mu\text{mol/g}$ de catalizador Ziegler seco) bajo argón en un segundo recipiente de reacción con 444,78 mmol de MAO (relación Fe:Al = 1:140). Esto resultó en una solución negra amarronada que se agitó a temperatura ambiente durante 15 minutos.

Esta solución se hizo gotear posteriormente directamente en el catalizador Ziegler bajo una atmósfera de argón a una temperatura de 0°C en un período de 15 minutos. Después de 30 minutos, la solución se entibió hasta alcanzar la temperatura ambiente. El producto se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora. Esto resultó en 198,2 g de catalizador que comprendían aún 32,6% de disolvente (en base al peso total y calculados sobre la base de todos los componentes completamente aplicados al soporte) y tuvo una densidad aparente de 537 g/l.

Ejemplo 9

Polimerización de los catalizadores del Ejemplo 8

La polimerización se llevó a cabo a una temperatura de reacción de 105°C, una presión de reacción de 19,9 bar y una producción de 5,3 kg/h. El gas del reactor comprendía 4,99% en volumen de hexano, 0,17% en volumen de eteno y 0,35% en volumen de hidrógeno. Se utilizó 1,3% en volumen de hexeno como comonómero. Se cuantificaron 0,1 g/h de triisobutilaluminio y 0,031 g/h de Costelan en cada caso. El catalizador del Ejemplo 8 sirvió como catalizador. Las propiedades de los polímeros obtenidos se resumen a continuación en la Tabla 1. La productividad fue de 1,108 g de PE/g de catalizador.

Ejemplo 10

Aplicación de dicloruro de 2,6-diacetilpiridinabis(2,4-dicloro-6-metilfenilani)hierro a un catalizador Ziegler como soporte

Se colocaron 168,8 g de un catalizador Ziegler (del Ejemplo 1 del documento WO 2004/92232) que comprendía 2,4% de Mg, 9,2% de Cl, 2,4% de Ti y 0,09% de Al (la cantidad corresponde a 165,4 g de catalizador Ziegler seco con un contenido de humedad residual de 2%) bajo argón en un recipiente de reacción. En paralelo, se mezclaron 4960 μmol de dicloruro de 2,6-diacetilpiridinabis(2,4-dicloro-6-metilfenilani)hierro (30 $\mu\text{mol/g}$ de catalizador Ziegler) bajo argón en un segundo recipiente de reacción con 942,78 mmol de MAO (relación Fe:Al = 1:190). Esto resultó en una solución negra amarronada que se agitó a temperatura ambiente durante 15 minutos.

Esta solución se hizo gotear posteriormente directamente en el catalizador Ziegler bajo una atmósfera de argón a una temperatura de 0°C en un período de 15 minutos. Después de 30 minutos, la solución se entibió hasta alcanzar la temperatura ambiente. El producto se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora. El sólido se secó a presión reducida durante 30 minutos. Esto resultó en 329 g de catalizador que comprendían aún 32,2% de disolvente (en base al peso total y calculados sobre la base de todos los componentes completamente aplicados al soporte).

Ejemplo 11

Polimerización de los catalizadores del Ejemplo 10

La polimerización se llevó a cabo en un reactor de lecho fluidizado tal como se describe en el Ejemplo 4.

La polimerización se llevó a cabo a una temperatura de reacción de 104,9°C, una presión de reacción de 20,0 bar y una producción de 5,3 kg/h. El gas del reactor comprendía 5% en volumen de hexano y 0,72% en volumen de hidrógeno. Se utilizó 2,01% en volumen de hexeno como comonómero. Se cuantificaron 0,1 g/h de triisobutilaluminio y 0,043 g/h de Costelan en cada caso. Los catalizadores del Ejemplo 10 sirvieron como catalizador. Las propiedades de los polímeros obtenidos se resumen a continuación en la Tabla 1. La productividad fue de 1,323 g de PE/g de catalizador.

Ejemplo comparativo 1

Paso 1: Componente Ziegler

Se enfriaron 103,8 g de XP02107 (un gel de sílice secado por pulverizador de Grace que se ha cocinado a 800°C en una atmósfera de nitrógeno durante 5 horas) y se mezclaron con 520 ml de heptano bajo argón para formar una suspensión. La suspensión se calentó hasta alcanzar 54°C. Después de que se había alcanzado la temperatura, se introdujeron 85,4 mmol de n-Bu₂Mg en un período de 20 minutos y posteriormente la mezcla se agitó durante unos 30 minutos más. A continuación, en el orden indicado, se agregaron 76,8 mmol de n-butanol en un período de 15 minutos, agitando durante otros 30 minutos y se agregaron 44,8 mmol de Ti (como solución de TiCl₂-heptano) en un período de 15 minutos. Ocurrió un rápido cambio de color de blanco rojizo a marrón oscuro. La suspensión se agitó a 54°C durante 30 minutos adicionales y posteriormente se enfrió a temperatura ambiente nuevamente.

Paso 2: Carga con metaloceno y MAO

En paralelo, se mezclaron 7,02 mmol de dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)circonio bajo argón en un segundo recipiente de reacción con 711,1 mmol de MAO (relación Zr:Al = 1:101). Esta solución se hizo gotear posteriormente directamente en el catalizador Ziegler bajo una atmósfera de argón en un período de 60 minutos. La solución se agitó a temperatura ambiente durante otros 60 minutos. El sólido se secó a presión reducida primero a temperatura ambiente y luego a 50°C hasta que el peso fue constante. Esto proporcionó 172,6 g de catalizador marrón oscuro que aún comprendía 0-1% de disolvente y una densidad aparente de 424 g/l. La relación de Ti:Zr es de 6,38:1.

Ejemplos comparativos 2 y 3

Polimerización de los catalizadores del ejemplo comparativo 1

Se colocaron 80 g de polvo de PE como carga inicial con un tamaño de partícula de > 1 mm (horneado a 80°C a presión reducida durante 6 horas y almacenado bajo argón) en un autoclave de 1 l que se había hecho inerte por medio de argón a 70°C. Luego se agregaron 150 mg de isoprenilaluminio y 50 mg de Costelan AS 100. Posteriormente se agregó el sólido catalizador obtenido en el ejemplo comparativo 1. La polimerización se llevó a cabo durante 60 minutos a una presión de etileno de 20 bar y 70°C. La polimerización se detuvo liberando la presión. En el caso del ejemplo comparativo 2, se agregaron 120 mg de catalizador y el rendimiento fue de 129 g de PE, de forma tal que la productividad del catalizador fue de 1075 g de PE/g de catalizador. En el caso del ejemplo comparativo 3, se agregaron 107 mg de catalizador y el rendimiento fue de 9 g de PE, de forma tal que la productividad del catalizador fue de 84 g de PE/g de catalizador.

La cantidad de polietileno obtenida y la productividad se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 12

Paso 1: Componente Ziegler

Se enfriaron 220 g de ES70X (un gel de sílice secado por pulverizador de Ineos que se ha cocinado a 800°C en una atmósfera de nitrógeno durante 5 horas) y se mezclaron con 1300 ml de heptano (Aldrich, libre de agua) bajo argón para formar una suspensión. La suspensión se calentó hasta alcanzar 50°C. Después de que se había alcanzado la temperatura se introdujeron 330 mmol de n-Bu₂Mg en un período de 3 minutos y posteriormente la mezcla se agitó durante unos 30 minutos más. La solución se lavó 3 veces con 1000 ml de heptano. La suspensión se enfrió hasta la temperatura ambiente y se agregaron 330 mmol de dibutilmagnesio gota a gota en un período de 10 minutos. Esto resultó en un aumento de la temperatura hasta 30°C y la suspensión se agitó a 50°C durante 60 minutos adicionales y posteriormente se enfrió a temperatura ambiente. Se introdujeron posteriormente 660 mmol de cloruro de terc-butilo en un período de 5 minutos, resultando en que la suspensión se calentó hasta 56°C. La solución se agitó a 50°C durante otros 60 minutos.

En paralelo, se colocaron 33 mmol de TiCl₄ bajo argón en un segundo recipiente de reacción y se mezclaron con 15 ml de heptano. Se agregaron gota a gota 33 mmol de n-pirolato de titanio en 15 ml de heptano a esta solución durante un período de 10 minutos. Se formó una solución marrón amarillenta que se agitó durante otros 30 minutos. Esta solución se agregó a la suspensión anterior en un período de 1 minuto. La suspensión resultante se calentó hasta 50°C y se agitó a esta temperatura durante 2 horas. Se volvió negra después de 30 minutos.

La suspensión se filtró a través de una frita de vidrio y se lavó 3 veces con 1000 ml cada vez de heptano. El sólido se secó a temperatura ambiente a presión reducida. Esto proporcionó 305,2 g de polvo marrón claro que comprendía 0,86% de Ti y 2,7% de Mg. La carga de Ti fue de 0,3 mmol/g de SiO₂.

Paso 2: Carga con MAO

Se suspendieron 154,4 g del componente Ziegler anterior en 750 ml de tolueno bajo argón. Se agregaron a la suspensión 807,3 mmol de MAO en un período de 5 minutos, resultando en un aumento de la temperatura hasta 2°C. La solución se agitó a temperatura ambiente durante otros 60 minutos, posteriormente se filtró a través de una frita de vidrio y se lavó dos veces con 600 ml de tolueno. Posteriormente, el sólido se secó a peso constante a presión reducida. Esto proporcionó 267 g de un polvo marrón claro que aún contenía aproximadamente 24% de disolvente. Los resultados analíticos fueron: Ti = 0,61 %, Mg = 1,9% y Al = 5,3%

Paso 3: Carga con hierro

Se suspendieron 124,5 g del componente Ziegler cargado con MAO preparado anteriormente en 600 ml de tolueno. Se agregan 2,16 mmol de dicloruro de 2,6-diacetilpiridinabis(2,4-dicloro-6-metilfenilani)hierro a esta suspensión y la suspensión se agita durante 1 hora.

El sólido se secó a presión reducida hasta que fluyó libremente. Esto proporcionó 93,5 g de un polvo marrón que no comprendía disolvente y tenía una densidad aparente de 320 g/l.

Los resultados analíticos son: Ti = 0,78%, Mg = 2,4%, Al = 6,2% y Fe = 0,08%. (Esto corresponde a una carga de 18,6 $\mu\text{mol/g}$ de Ziegler)

Ejemplo 13

Polimerización del catalizador del Ejemplo 12

La polimerización se llevó a cabo en un reactor de lecho fluidizado tal como se describe en el Ejemplo 4. Las condiciones experimentales se muestran en la Tabla 6. Las propiedades de los polímeros obtenidos se resumen a continuación en la Tabla 9.

La polimerización se llevó a cabo a una temperatura de reacción de 93,9°C, una presión de reacción de 20,0 bar y una producción de 4,5 kg/h. El gas del reactor comprendía 2% en volumen de hexano, 39,51% en volumen de propano y 3,42% en volumen de hidrógeno. Se utilizó 1,93% en volumen de hexeno como comonomero. Se cuantificaron 0,1 g/h de triisobutilaluminio y 0,026 g/h de Costelan en cada caso. Los catalizadores tal como se describen en el Ejemplo 12 sirvieron como catalizador. Las propiedades de los polímeros obtenidos se resumen a continuación en la Tabla 1. La productividad fue de 2,473 g de PE/g de catalizador.

Ejemplo comparativo 4

Paso 1: Carga de XPO 2107 con MAO

Se mezclaron 215,7 g de XPO 2107 (de Grace, que se había calcinado a 600°C en una atmósfera de nitrógeno durante 6 horas) con 1000 ml de tolueno bajo argón para formar una suspensión. La suspensión se enfrió hasta alcanzar 0°C. Después de que se había alcanzado la temperatura, se agregaron 647 mmol de MAO. Posteriormente la suspensión se calentó hasta 80°C y se agitó durante otra hora. Luego se lavó la suspensión con 1000 ml de tolueno y se secó a presión reducida durante 10 horas. Esto proporcionó 287,3 g de polvo blanco.

Paso 2: Carga con complejo de Fe y MAO

Se colocaron en un recipiente de reacción 110 g del material de soporte obtenido en la etapa 1 y se resuspendió en 700 ml de tolueno. En un segundo matraz, se suspendieron 2477,6 μmol de dicloruro de 2,6-diacetilpiridinobis(2,4,6-trimetilfenilani)hierro (preparado como en el Ejemplo 1 a1 en el documento EP06026752.3) en 272,55 mmol de MAO y la suspensión se agitó durante otra hora. Esta suspensión se agregó al material de soporte suspendido y la mezcla se agitó durante otras dos horas. Luego se lavó el catalizador 3 veces con un total de 600 ml de tolueno y se secó a presión reducida durante 10 horas. Esto proporcionó 116,9 g de polvo marrón claro.

Ejemplo comparativo 5

Polimerización del catalizador del ejemplo comparativo 4

La polimerización se llevó a cabo en un reactor de lecho fluidizado tal como se describe en el Ejemplo 4. Las condiciones experimentales se muestran en la Tabla 7. Las propiedades de los polímeros obtenidos se resumen a continuación en la Tabla 9.

La polimerización se llevó a cabo a una temperatura de reacción de 93,9°C, una presión de reacción de 20,0 bar y una producción de 3,5 kg/h. El gas del reactor comprendía 0,76% en volumen de hexano y 1,01 % en volumen de hidrógeno. Se utilizó 0,76% en volumen de hexeno como comonomero. Se cuantificaron 0,1 g/h de triisobutilaluminio y 0,021 g/h de Costelan en cada caso. Los catalizadores del ejemplo comparativo 4 sirvieron como catalizador. Las propiedades de los polímeros obtenidos se resumen a continuación en la Tabla 1. La productividad fue de 2.171 g de PE/g de catalizador.

Ejemplo comparativo 6

Aplicación de dicloruro de 2,6-diacetilpiridinabis(2,4-dicloro-6-metilfenilani)hierro a un soporte

Se colocaron 39,6 g de XP02107 (que se había calcinado a 600°C en una atmósfera de nitrógeno durante 6 horas) en un recipiente de reacción. Se colocaron 791 μmol de dicloruro de 2,6-diacetilpiridinabis(2,4-dicloro-6-metilfenilani)hierro en un segundo matraz y se suspendieron en 78,9 mmol de MAO. Esta solución se diluyó con 35 ml de tolueno y se disolvió durante 40 minutos. Esta solución se agregó lentamente gota a gota al material soportado mientras se agitaba. El polvo se agitó durante otras 1.5 horas durante otros 30 minutos. Esto proporcionó 80 g de catalizador que tiene un contenido de humedad residual de 30,5%.

Ejemplo comparativo 7

Polimerización de los catalizadores del ejemplo comparativo 6

5 Se colocaron 100 g de polvo de PE como carga inicial con un tamaño de partícula de > 1 mm (horneado a 80°C a presión reducida durante 6 horas y se almacenó bajo argón) en un autoclave de 1 l que se había hecho inerte por medio de argón a 70°C. Luego se agregaron 150 mg de isopropenilaluminio y 50 mg de Costelan AS 100. Posteriormente se agregaron 176 mg del sólido catalizador obtenido en el ejemplo comparativo 6. La polimerización se llevó a cabo durante 60 minutos a una presión de etileno de 20 bar y 70°C. La polimerización se detuvo liberando la presión. La cantidad de polietileno obtenida fue de 69 g y la productividad del catalizador fue de 392 g de PE/392 g de catalizador.

10 Tabla 1

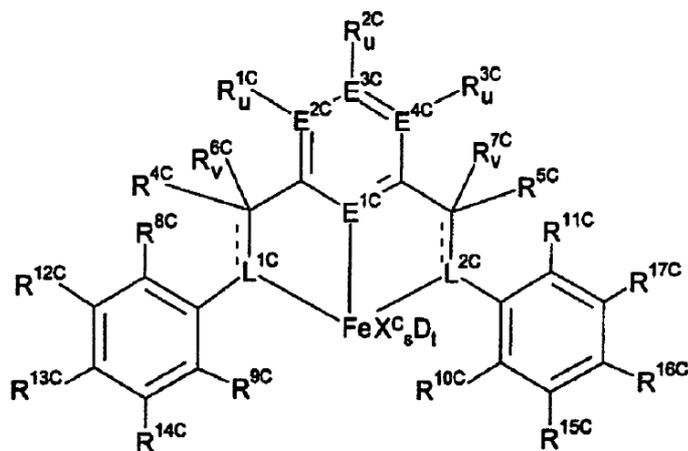
Ejemplo	η [dl/g]	Mw [g/mol]	Mw/Mn = Q	CH ₃ 1/1000C	Vinilo 1/1000C	Hexeno [%]	Densidad aparente [g/l]	Densidad [g/cm ³] ISO	Densidad [g/cm ³] IR	HLMI [g/10 min]
6	3,52			-	1,92				0,9571	
7	4,05			2,9	2,13	2,9			0,9472	
9	2,84	289444	40,3	4,6	2,3	0,8	415	0,9523		17,9
11	2,59	241057	29,28	5	2,26	1,5	418	0,95		18,9
13	2,69	232185	13,16	4,5	1,08	1,7	426	0,945		15,2
C2	11,83	987075	33,3	0,8	0,1				0,9438	
C3	9,01	1007486	49,5	1,7	0,1				0,9382	
C5	3,3	330090	16,18	<1	0,6			0,954		6,2
C7	0,97	51148	6,85	4,6	2,38	0			0,970	

Tabla 2

Ejemplo	Fracción	Visc. intrín. (valor eta) [dl/g]	Proporciones [%]	Enlace doble trans IR [1/1000C]	Enlace doble de vinilo IR [1/1000C]	Enlace doble de vinilideno IR	IR total CH ₃ [1/1000C]	Hexenos IR [%]
13	8	5,85	19,52	0,01	0,06	0,14	2,2	1,3
13	7	1,59	24,98	<0,01	0,13	0,19	3,2	1,7
13	6	2,76	19,82	<0,01	0,25	0,18	4,5	2,1
13	5	0,8	21,38	<0,01	0,54	0,16	5,9	2
13	4	0,47	1,82	0,04	1,21	0,23	5,4	1,2
13	3	0,26	1,78	0,06	2,21	0,28	6,2	0
13	2	0,2	2,59	0,12	3,87	0,17	8,7	0
13	1	0,11	3,52	0,14	4,45	0,78	8,6	0

REIVINDICACIONES

1. Una composición catalizadora que comprende
- 5 A) al menos un catalizador de polimerización en base a un catalizador Ziegler,
 B) al menos un catalizador de polimerización en base a un componente metálico de transición tardía que tiene un ligando tridentado que tiene al menos dos radicales arilo orto,orto-disustituídos, estando los radicales arilo orto,orto-disustituídos sustituidos en cada caso por al menos un halógeno en la posición α ,
 C) uno o más compuestos de activación y
 D) uno o más soportes orgánicos o inorgánicos,
- 10 en donde los componentes (A) y (B) se aplican a un soporte conjunto.
2. El sistema catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el componente metálico de transición tardía es un compuesto de la fórmula (I')



(I')

- 15 donde las variables tienen los siguientes significados:
 E^{1C} es nitrógeno o fósforo, preferiblemente nitrógeno,
 $E^{2C}-E^{4C}$ son cada uno, independientemente uno del otro, carbono, nitrógeno o fósforo, preferiblemente carbono,
 $R^{1C}-R^{3C}$ son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo C_1-C_{22} , alquenilo C_2-C_{22} , arilo C_6-C_{22} ,
 20 alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y 6-20 átomos de carbono en el radical arilo, halógeno, NR^{18C}_2 , OR^{18C} , SiR^{19C}_3 , donde los radicales orgánicos $R^{1C}-R^{3C}$ también se pueden sustituir por halógenos y/o dos radicales vecinales $R^{1C}-R^{3C}$ también pueden unirse para formar un anillo de cinco, seis o siete miembros y/o dos radicales vecinales $R^{1C}-R^{3C}$ pueden unirse para formar un heterociclo de cinco, seis o siete miembros que comprende al menos un átomo del grupo que consiste en N, P, O y S,
 $R^{4C}-R^{7C}$ son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo C_1-C_{22} , alquenilo C_2-C_{22} , arilo C_6-C_{22} ,
 25 alquilarilo que tiene 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y 6-20 átomos de carbono en el radical arilo, NR^{18C}_2 , SiR^{19C}_3 , donde los radicales orgánicos $R^{4C}-R^{7C}$ también se pueden sustituir por halógenos y/o dos radicales geminales o vecinales $R^{4C}-R^{7C}$ también pueden unirse para formar un anillo de cinco, seis o siete miembros y/o dos radicales geminales o vecinales $R^{4C}-R^{9C}$ pueden unirse para formar un heterociclo de cinco, seis o siete miembros que comprende al menos un átomo del grupo que consiste en N, P, O y S y, cuando v es 0, R^{6C} es un enlace a L^{1C} y/o R^{7C} es un enlace a L^{2C} de forma que L^{1C} forma un enlace doble con el átomo de carbono que tiene R^{4C} y/o L^{2C} forma un enlace doble con el átomo de carbono que tiene R^{5C} ,
 30 u es 0 cuando $E^{2C}-E^{4C}$ es nitrógeno o fósforo y es 1 cuando $E^{2C}-E^{4C}$ es carbono,
 $L^{1C}-L^{2C}$ son cada uno, independientemente uno del otro, nitrógeno o fósforo, en particular nitrógeno,
 $R^{8C}-R^{11C}$ son cada uno, independientemente uno del otro, alquilo C_1-C_{22} , alquenilo C_2-C_{22} , arilo C_6-C_{22} , alquilarilo
 35 que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y 6-20 átomos de carbono en el radical arilo o un halógeno,
 $R^{12C}-R^{17C}$ son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo C_1-C_{22} , alquenilo C_2-C_{22} , arilo C_6-C_{22} , alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y 6-20 átomos de carbono en el radical arilo, halógeno, NR^{18C}_2 , OR^{18C} , SiR^{19C}_3 , donde los radicales orgánicos $R^{12C}-R^{17C}$ también se pueden sustituir por halógenos y/o dos radicales vecinales $R^{12C}-R^{17C}$ también pueden unirse para formar un anillo de cinco, seis o siete miembros y/o dos radicales vecinales $R^{12C}-R^{17C}$ se unen para formar un heterociclo de cinco, seis o siete miembros que comprende al menos un átomo del grupo que consiste en N, P, O y S,
 40 v es independientemente 0 o 1,
 los radicales X^c son cada uno, independientemente uno del otro, flúor, cloro, bromo, yodo, hidrógeno, alquilo C_1-C_{10} , alquenilo C_2-C_{10} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo que tiene de 1-10 átomos de carbono en el radical alquilo y 6-20 átomos de carbono en el radical arilo, NR^{18C}_2 , OR^{18C} , SR^{18C} , SO_3R^{18C} , $OC(O)R^{18C}$, CN, SCN, β -dicetonato, CO, BF_4^- , PF_6^- o aniones no coordinantes voluminosos y los radicales X^c pueden opcionalmente unirse entre sí,

- 5 los radicales R^{18C} son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} , alqueno C_2-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y 6-20 átomos de carbono en el radical arilo, SiR^{19C}_3 , donde los radicales orgánicos R^{18C} también pueden sustituirse por halógenos o grupos que comprenden nitrógeno y oxígeno y dos radicales R^{18C} también pueden unirse para formar un anillo de cinco o seis miembros,
- 10 los radicales R^{19C} son cada uno, independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} , alqueno C_2-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y 6-20 átomos de carbono en el radical arilo, donde los radicales orgánicos R^{19C} también pueden sustituirse por halógenos o grupos que comprenden nitrógeno y oxígeno y dos radicales R^{19C} también pueden unirse para formar un anillo de cinco o seis miembros, s es 1, 2, 3 o 4, preferiblemente 2 o 3, D es un donante sin carga y t es de 0 a 4, preferiblemente 0, 1 o 2.
- 15 3. El sistema catalizador de acuerdo con la reivindicación 2, en donde R^{13C} y R^{16C} son cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1-C_{22} o halógeno.
- 20 4. El sistema catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el catalizador comprende un componente Ziegler que es inmovilizado sobre un soporte y ha sido tratado con el componente metálico de transición tardía y el compuesto de activación.
- 25 5. Un proceso para preparar un polietileno bimodal o multimodal que comprende homopolímeros de etileno y/o copolímeros de etileno con α -olefinas, que tiene un índice de polidispersidad M_w/M_n del componente de bajo peso molecular de menos de 10, en donde el etileno es polimerizado con α -olefinas en presencia de una composición catalizadora de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 30 6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en donde una mezcla de monómero de etileno y/o 1-alcenos C_3-C_{12} que comprende al menos 50%mol de etileno se utiliza como monómeros en la polimerización.
7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el etileno se copolimeriza con α -olefinas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono a temperaturas en el rango de 60 a 350°C y a presiones de 0,5 a 4000 bar.