

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 598 483**

51 Int. Cl.:

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 4/02 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.05.2007 PCT/CA2007/000737**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.12.2007 WO07137396**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2007 E 07719662 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2021382**

54 Título: **Catalizador de polimerización soportado y antiestático**

30 Prioridad:

30.05.2006 GB 0610668

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.01.2017

73 Titular/es:

NOVA CHEMICALS (INTERNATIONAL) S.A.
(50.0%)

Avenue de la Gare 14
1700 Fribourg, CH y
INEOS SALES (UK) LIMITED (50.0%)

72 Inventor/es:

MCKAY, IAN;
JEREMIC, DUSAN;
MESQUITA, PAUL;
JACOBSEN, GRANT, BERENT y
MASTROIANNI, SERGIO

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 598 483 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

Catalizador de polimerización soportado y antiestático

5 **Antecedentes de la invención**

Es bien conocida la polimerización de olefinas que usan sistemas catalíticos soportados. Los expertos en la materia reconocerán también que el uso de tales catalizadores soportados a menudo va asociado al desarrollo de cargas estáticas dentro del reactor de polimerización y posterior ensuciamiento del reactor, particularmente en fase gas, o reactores de polimerización en suspensión. Un ensuciamiento severo del reactor puede provocar problemas tales como una pobre transferencia de calor; la formación de aglomerados poliméricos o láminas que se adhieren a las paredes del reactor; la obstrucción del sistema de descarga del polímero; y, en casos severos, el desarrollo de grandes "fragmentos" que pueden forzar el cierre de un reactor.

15 Los esfuerzos por mitigar los problemas de ensuciamiento de un reactor están ampliamente difundidos en la bibliografía de patentes.

El uso de una sal de un ácido carboxílico, especialmente estearato de aluminio, como aditivo antiensuciamiento para las composiciones de catalizador de polimerización de olefina se divulga en las Patentes de Estados Unidos (USP) n.º 6.271.325 (McConville *et al.*; de Univation); y 6.281.306 (Oskam *et al.*; de Univation).

La preparación de catalizadores soportados usando un agente antiestático de amina, tal como la amina grasa comercializada con la marca comercial KEMANINE AS-990, se divulga en las Patentes USP 6.140.432 (Agapiou *et al.*; de Exxon) y 6.117.955 (Agapiou *et al.*; de Exxon).

25 Los agentes antiestáticos se añaden comúnmente a combustibles de aviación para evitar la acumulación de cambios estáticos cuando los combustibles se bombean a altos caudales. Se conoce también el uso de estos agentes antiestáticos en polimerizaciones de olefina.

30 Por ejemplo, un agente antiestático para combustible de aviación comercializado como composición con la marca comercial STADIS™ (que contiene un copolímero de "polisulfona", una poliamina polimérica y un ácido sulfónico soluble en aceite) se divulgó originalmente para su uso como un agente antiestático en polimerizaciones de olefina en el documento 4.182.810 (Wilcox, de Phillips Petroleum). Los ejemplos de la patente de Wilcox '810 ilustra la adición del agente antiestático "polisulfona" al diluyente de isobutano en un proceso de polimerización en suspensión comercial. Esto es un tanto diferente de las enseñanzas de las patentes referenciadas anteriormente - en el sentido de que las sales de ácido carboxílico o antiestáticos de amina de las otras patentes se añadían al catalizador, en lugar de añadirlas a la corriente de proceso.

40 El uso de una composición antiestática de "polisulfona" en polimerizaciones de olefina se ha divulgado posteriormente también en:

- 1) polimerizaciones de olefina en fase gas catalizadas con cromo en la Patente USP 6.639.028 (Heslop *et al.*; cedida a BP Chemicals Ltd.);
- 2) polimerizaciones de olefina en fase gas catalizadas por Ziegler Natta, en la Patente USP 6.646.074 (Herzog *et al.*; cedida a BP Chemicals Ltd.);
- 3) polimerizaciones de olefina catalizadas por metaloceno, en la Patente USP 6.562.924 (Benazouzz *et al.*; cedida a BP Chemicals Ltd.).

50 La patente de Benazouzz *et al.* no da a conocer la adición del agente antiestático STADIS™ al catalizador de polimerización en pequeñas cantidades (aproximadamente 150 ppm en peso).

Sin embargo, en cada una de las patentes de Heslop *et al.* '028, Herzog *et al.* '074 y Benazouzz *et al.* '924 indicadas anteriormente, se da a conocer expresamente que se prefiere añadir el antiestático STADIS™ directamente a la zona de polimerización (es decir, a diferencia de mezclarlo con el catalizador).

55 Se ha descubierto que los catalizadores de polimerización de olefina soportados preparados con grandes cantidades de antiestáticos que contienen polisulfona proporcionan sorprendentemente una buena actividad de polimerización y un excelente rendimiento antiestático.

60 **Divulgación de la invención**

La presente invención proporciona un catalizador de polimerización de olefina que comprende un óxido metálico poroso, un sistema catalítico de metal de transición y un aditivo antiestático, en el que dicho aditivo antiestático comprende una polisulfona y un disolvente para dicha polisulfona y en el que dicho catalizador se caracteriza además por que dicho aditivo antiestático se añade a dicho óxido metálico poroso en una cantidad de 5.000 a 50.000 partes por millón en peso, basado en el peso de dicho óxido metálico poroso.

Mejor modo para llevar a cabo la invenciónParte A: Sistema catalítico

5 Como se usa en el presente documento, la expresión "sistema catalítico" incluye al menos un "catalizador de metal de transición" (denominado también en el presente documento como "compuesto catalítico") y puede incluir también un cocatalizador o activador.

10 Como se usa en el presente documento, la expresión "compuesto catalítico" incluye cualquier compuesto que, una vez activado apropiadamente, sea capaz de catalizar la polimerización u oligomerización de olefinas. El compuesto catalítico comprende al menos un átomo metálico del Grupo 3 o del Grupo 15 (preferentemente un metal de transición del Grupo 4 a 12, más preferentemente titanio, zirconio o hafnio) o un átomo de lantánido o actínido.

15 De esta manera, el compuesto catalítico puede incluir, por ejemplo, catalizadores de polimerización de "cromo" bien conocidos (que normalmente se preparan depositando una especie de cromo sobre un soporte de óxido metálico consistiendo el grupo en sílice y alúmina).

20 Pueden emplearse también catalizadores de polimerización de "Ziegler Natta". Estos catalizadores normalmente comprenden un metal del grupo de 4 o del grupo 5 - especialmente titanio o vanadio - en combinación con el activador de hidrocarbilo aluminio de fórmula general:



25 donde $\text{R}^{\text{a}1}$ es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; $\text{OR}^{\text{b}1}$ es un grupo alcoxi o ariloxi donde $\text{OR}^{\text{b}1}$ es un fragmento de hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y que está unido a oxígeno; X es cloruro o bromuro y $\text{a}+\text{b}+\text{c} = 3$, con la condición de que a sea mayor de 0. Los ejemplos del activador de hidrocarbilo aluminio en su uso más amplio incluyen trimetil aluminio, trietil aluminio y tributil aluminio.

30 Sin embargo, se prefiere usar un compuesto organometálico bien caracterizado como el compuesto catalítico en el proceso de esta invención. Estos compuestos catalíticos normalmente comprenden un átomo de metal, al menos un ligando "funcional" y al menos un grupo saliente. A continuación se dan detalles adicionales.

35 Como se usa en el presente documento, la frase "grupo saliente" generalmente se refiere a uno o más restos químicos unidos al centro metálico del compuesto catalítico que pueden abstraerse del compuesto catalítico, produciendo de esta manera una especie activa hacia la polimerización u oligomerización de olefinas.

40 Como se usa en el presente documento, en referencia a los "Grupos" de la Tabla Periódica de los Elementos, el "nuevo" esquema de numeración para los Grupos de la Tabla Periódica se usa como en la CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS (David R. Lide ed., CRC Press 81ª ed. 2000).

45 Como se usa en el presente documento, un "hidrocarbilo" incluye radicales alifáticos, cíclicos, olefínicos, acetilénicos y aromáticos (es decir, radicales hidrocarburo) que comprenden hidrógeno y carbono que son deficientes en un hidrógeno. Un "hidrocarbilenio" es deficiente en dos hidrógenos.

50 Como se usa en el presente documento, un "alquilo" incluye radicales parafínicos lineales, ramificados y cíclicos que son deficientes en un hidrógeno. De esta manera, por ejemplo un grupo $-\text{CH}_3$ ("metilo") y un grupo CH_3CH_2- ("etilo") son ejemplos de alquilos.

55 Como se usa en el presente documento, un "alquenilo" incluye radicales olefínicos lineales, ramificados y cíclicos que son deficientes en un hidrógeno; los radicales alquínico incluyen radicales acetileno lineales, ramificados y cíclicos deficientes en un radical hidrógeno.

60 Como se usa en el presente documento, los grupos "arilo" incluyen fenilo, naftilo y piridilo y otros radicales cuyas moléculas tienen la estructura de anillo característica de benceno, naftileno, fenantreno, antraceno, etc. Por ejemplo, una estructura aromática C_6H_5 es un "fenilo", una estructura aromática C_6H_4^2- es un "fenileno". Un grupo "arilalquilo" es un grupo alquilo que tiene un grupo arilo pendiente del mismo, ejemplos del cual incluyen bencilo, fenetilo y tolimetilo; un "alquilarilo" es un grupo arilo que tiene uno o más grupos alquilo colgantes del mismo, ejemplos de los cuales incluyen tolilo, xililo, mesitilo y cumilo.

65 Como se usa en el presente documento, un "alquileno" incluye radicales hidrocarburo lineales, ramificados y cíclicos deficientes en dos hidrógenos. De esta manera, $-\text{CH}_2-$ ("metileno") y $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ("etileno") son ejemplos de grupos alquileno. Otros grupos deficientes en dos radicales de hidrógeno incluyen "arileno" y "alquenileno".

Como se usa en el presente documento, la frase "heteroátomo" incluye cualquier átomo distinto de carbono e hidrógeno que pueda unirse a carbono. Un "grupo que contiene heteroátomo" es un radical hidrocarburo que contiene un heteroátomo y puede contener uno o más heteroátomos diferentes. En una realización, un grupo que

contiene heteroátomo es un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 3 átomos seleccionados del grupo que consiste en boro, aluminio, silicio, germanio, nitrógeno, fósforo, oxígeno y azufre. Los ejemplos de grupos que contienen heteroátomo incluyen radicales de iminas, aminas, óxidos, fosfinas, éteres, cetonas, oxoazolininas heterocíclicas, oxazolininas y tioéteres.

5 Como se usa en el presente documento, "heterocíclico" se refiere a sistemas de anillo que tienen una estructura de carbono que comprende de 1 a 3 átomos seleccionados del grupo que consiste en boro, aluminio, silicio, germanio, nitrógeno, fósforo, oxígeno y azufre, a menos que se describe el heteroátomo (átomo distinto de carbono).

10 Como se usa en el presente documento, un "alquilcarboxilato", "arilcarboxilato" y "alquilarilcarboxilato" es un alquilo, arilo, y alquilarilo respectivamente, que posee un grupo carboxilo en cualquier posición. Los ejemplos incluyen $C_6H_5CH_2C(O)O^-$, $CH_3C(O)O^-$, etc.

15 Como se usa en el presente documento, "no interferente" significa que el ligando (o catión) al que se hace referencia no interfiere con la polimerización de la olefina (es decir, que no reduce la actividad de la polimerización de olefina en más de un 50 % en comparación con una polimerización realizada en ausencia del ligando o catión).

20 Como se usa en el presente documento, el término "sustituido" significa que el grupo después de ese término posee al menos un resto en lugar de uno o más hidrógenos en cualquier posición, seleccionándose los restos de grupos tales como radicales halógeno (esp., Cl, F, Br), grupos hidroxilo, grupos carbonilo, grupos carboxilo, grupos amina, grupos fosfina, grupos alcoxi, grupos fenilo, grupos naftilo, grupos alquilo C_1 a C_{10} , grupos alqueno C_2 a C_{10} y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de alquilos y arilos sustituidos incluyen radicales acilo, radicales alquilamino, radicales alcoxi, radicales ariloxi, radicales alquiltio, radicales dialquilamino, radicales alcoxycarbonilo, radicales ariloxycarbonilo, radicales carbamoilo, radicales alquil- y dialquil- carbamoilo, radicales aciloxi, radicales acilamino, radicales arilamino y combinaciones de los mismos.

30 Como se usa en el presente documento, se emplean fórmulas estructurales como se entiende comúnmente en la técnica química; los guiones ("-") usados para representar asociaciones entre un átomo metálico ("M", átomos del Grupo 3 al Grupo 15) y un ligando o átomo de ligando (por ejemplo ciclooctadienilo, nitrógeno, oxígeno, iones de halógeno, alquilo, etc.), así como las expresiones "asociado con", "unido a" y "unión" no están limitadas a representar un cierto tipo de enlace químico, puesto que estas líneas y frases pretenden representar un "enlace químico", un "enlace químico" definido como una fuerza de atracción entre átomos que es suficientemente fuerte para permitir que el agregado combinado funcione como una unidad o "compuesto".

35 A menos que se indique de otra manera, ninguna realización de la presente invención está limitada en el presente documento al estado de oxidación del átomo metálico "M" como se define más adelante en las descripciones individuales y ejemplos que siguen. El ligado del átomo metálico "M" es tal que los compuestos descritos en el presente documento son neutros a menos que se indique de otra manera.

40 Parte B: Catalizador de metal de transición (o compuesto catalítico)

45 En general, cualquier compuesto catalítico de metal de transición se activa con alquil aluminio o metil aluminoxano (MAO), o un "activador iónico" (analizado en la Parte C, a continuación) es potencialmente adecuado para su uso en la presente invención. Un análisis extensivo de tales catalizadores se proporciona en la Patente USP 6.720.396 (Bell *et al.*; cedida a Univation Technologies) y las referencias citadas en la misma. Un resumen general de tales compuestos catalítico se da a continuación. Tales catalizadores normalmente contienen un ligando funcional "voluminoso". Los compuestos catalíticos preferidos son complejos metálicos del grupo 4 (especialmente titanio o zirconio) que contienen un ligando de ciclopentadienilo ("complejos de monociclopentadienilo") o dos ligandos de ciclopentadienilo ("complejos de bis-ciclopentadienilo").

50 Los ligandos voluminosos generalmente se representan por uno o más anillos o sistemas de anillo abiertos, acíclicos o condensados, o una combinación de los mismos. Los anillos o sistemas de anillo de estos ligandos voluminosos normalmente están compuestos de átomos seleccionados de átomos de los Grupos 13 a 16 de la Tabla Periódica de los Elementos. Preferentemente, los átomos se seleccionan del grupo que consiste en carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, fósforo, germanio, boro y aluminio o una combinación de los mismos. Más preferentemente el anillo o anillos o sistemas de anillo están compuestos de átomos de carbono tales como aquellos ligandos de ciclopentadienilo o estructuras de ligando de tipo ciclopentadienilo u otra estructura de ligando con funciones similares tales como un pentadieno, un ciclooctatetraendiilo o un ligando de imida. El átomo de metal preferentemente se selecciona de los Grupos 3 a 15 y de la serie de lánthanidos o actínidos de la Tabla Periódica de los Elementos. Preferentemente, el metal es un metal de transición de los Grupos 4 a 12, más preferentemente los Grupos 4, 5 y 6 y más preferentemente el metal de transición es del Grupo 4.

En una realización, los compuestos catalíticos están representados por la fórmula:

65 $L^A L^B M Q_n$ (I)

donde M es un átomo de metal de la Tabla Periódica de los Elementos y puede ser un metal del Grupo 3 a 12 o de la serie de los lantánidos o actínidos de la Tabla Periódica de los Elementos, preferentemente M es un metal de transición del Grupo 4, 5 o 6, más preferentemente M es zirconio, hafnio o titanio. Los ligandos voluminosos, L^A y L^B son anillos o sistemas de anillo abiertos, acíclicos o condensados y son cualquier sistema de ligando auxiliar, incluyendo ligandos de ciclopentadienilo no sustituidos o sustituidos, ligandos de ciclopentadienilo o de tipo ciclopentadienilo, ligandos de tipo ciclopentadienilo sustituidos con heteroátomo y/o que contienen heteroátomo. Los ejemplos de ligandos voluminosos incluyen ligandos de ciclopentadienilo, ligandos de ciclopentafenantrenilo, ligandos de indenilo, ligandos de benzindenilo, ligando de fluorenilo, ligandos de octahidrofluorenilo, ligandos de ciclooctatetraendiilo, ligandos de ciclopentaciclododeceno, ligandos de azenilo, ligandos de azuleno, ligandos de pentaleno, ligandos de fosfoilo, fosfinimina, ligandos de pirrolilo, ligandos de pirozolilo, ligandos de carbazolilo, ligandos de borabenceno, incluyendo versiones hidrogenadas de los mismos, por ejemplo ligandos de tetrahidroindenilo. En una realización, L^A y L^B pueden ser cualquier otra estructura de ligando capaz de unirse a M, preferentemente mediante unión- η^3 a M y más preferentemente unión- η^5 . En otra realización, L^A y L^B pueden comprender uno o más heteroátomos, por ejemplo, nitrógeno, silicio, boro, germanio, azufre y fósforo, en combinación con átomos de carbono para formar un anillo o sistema de anillo abierto, acíclico o preferentemente condensado, por ejemplo, un ligando auxiliar de hetero-ciclopentadienilo. Otros ligandos voluminosos L^A y L^B incluyen amidas voluminosas, fosfuros, alcóxidos, arilóxidos, fosfinimidas, imidas, carbolidas, borolidas, porfirinas, ftalocianinas, corinas y otros poliazomacrociclos. Independientemente, cada L^A y L^B puede ser el mismo tipo o de tipo diferente o de ligando voluminoso que está unido a M. En una realización de fórmula (I) solo está presente uno de L^A o L^B.

Independientemente, cada L^A o L^B puede estar no sustituido o sustituido con una combinación de grupos sustituyentes R. Los ejemplos de grupos sustituyentes R incluyen uno o más del grupo seleccionado de hidrógeno o radicales alquilo lineales, ramificados o radicales alquileo, radicales alquinilo, radicales cicloalquilo o radicales arilo, radicales acilo, radicales aroilo, radicales alcoxi, radicales ariloxi, radical alquiltio, radicales dialquilamino, radicales alcoxicarbonilo, radicales ariloxicarbonilo, radicales carbamoilo, radicales alquil- o dialquil- carbamoilo, radicales aciloxi, radicales acilamino, radicales aroilamino, radicales alquileo lineales, ramificados o cíclicos, o una combinación de los mismos. En una realización preferida, los grupos sustituyentes R tienen hasta 50 átomos distintos de hidrógeno, preferentemente de 1 a 30 carbonos, que también pueden estar sustituidos con halógenos o heteroátomos. Los ejemplos de sustituyentes alquilo R incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo o grupos fenilo, incluyendo todos sus isómeros, por ejemplo, butilo terciario e isopropilo. Otros radicales hidrocarbilo incluyen radicales fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, yodopropilo, bromohexilo, clorobencilo e hidrocarbilo sustituidos con organometaloides incluyendo trimetilsililo, trimetilgermilo y metilodietilsililo; y radicales organometaloides sustituidos con alocarbilo incluyendo tris(trifluorometil)-sililo, metil-bis(difluorometil)sililo y bromometildimetilgermilo; y radicales boro disustituidos incluyendo dimetilboro por ejemplo; y radicales de heteroátomo disustituidos incluyendo dimetilamina, dimetilfosfina, difenilamina, metilfenilfosfina, radicales de calcógeno incluyendo metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, metilsufuro y etilsufuro. Los sustituyentes R distintos de hidrógeno incluyen los átomos de carbono, silicio, boro, aluminio, nitrógeno, fósforo, oxígeno, estaño, azufre y germanio incluyen olefinas tales como sustituyentes olefinicamente insaturados incluyendo ligandos terminados en vinilo, por ejemplo, but-3-enilo, prop-2-enilo, hex-5-enilo. También, al menos dos grupos R, preferentemente dos grupos R adyacentes, se unen para formar una estructura de anillo que tiene de 3 a 30 átomos seleccionado de carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo, silicio, germanio, aluminio, boro o una combinación de los mismos. Asimismo, un grupo R sustituyente tal como 1-butanilo puede formar un enlace sigma de carbono al metal M.

Otros ligandos pueden unirse al metal M, tal como al menos un grupo saliente Q. Como se usa en el presente documento, la expresión "grupo saliente" es cualquier ligando que puede abstraerse de un compuesto catalítico de ligando voluminoso para formar una especie catalítica de ligando voluminoso capaz de polimerizar una o más olefinas. En una realización, Q es un ligando lábil monoaniónico que tiene un enlace sigma con M. Dependiendo del estado de oxidación del metal, el valor para n es 0, 1 o 2 de manera que la fórmula (I) anterior representa un compuesto catalítico de ligando voluminoso neutro.

Los ejemplos de ligandos Q incluyen bases débiles tales como aminas, fosfinas, éteres, carboxilatos, dienos, radicales hidrocarbilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, hidruros o halógenos o una combinación de los mismos. En otra realización, dos o más Q forman una parte de un anillo condensado o sistema de anillo. Otros ejemplos de ligandos Q incluyen aquellos sustituyentes para R como se ha descrito anteriormente que incluyen ciclobutilo, ciclohexilo, heptilo, tolilo, trifluorometilo, tetrametileno, pentametileno, metilideno, metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, bis(N-metilamida), dimetilamida y radicales dimetilfosfuro.

En otra realización, el compuesto catalítico está representado por la siguiente fórmula:



Estos compuestos representados por la fórmula (II) se conocen como compuestos catalíticos de ligando enlazados por puente. L^A, L^B, M, Q y n son como se han definido anteriormente. Los ejemplos de un grupo de enlace por puente A incluyen grupos de enlace por puente que contienen al menos un átomo del Grupo 13 a 16, a menudo denominado un resto divalente, tal como al menos uno de un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, aluminio,

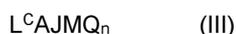
boro, germanio y estaño o una combinación de los mismos. Preferentemente, el grupo de enlace por puente A contiene un átomo de carbono, silicio o germanio, más preferentemente A contiene al menos un átomo de silicio o al menos un átomo de carbono. El grupo de enlace por puente A puede contener también grupos sustituyentes R como se ha definido anteriormente incluyendo halógenos y hierro. Los ejemplos no limitantes de grupo de enlace por puente A puede representarse por R'_2C , R'_2Si , R'_2Ge , R'_2P , donde R' es independientemente, un grupo radical que es un organometaloide sustituido con hidruro, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, hidrocarbilo, un organometaloide sustituido con halocarbilo, boro disustituido, calcógeno sustituido o halógeno o dos o más R' pueden unirse para formar un anillo o sistema de anillo. En una realización, los compuestos catalíticos de ligando enlazados por puente de fórmula (II) tienen dos o más grupos de enlace por puente A.

En una realización, los compuestos catalíticos son aquellos donde los sustituyentes R en los ligandos voluminosos L^A y L^B de las fórmulas (I) y (II) están sustituidos con el mismo o diferente número de sustituyentes en cada uno de los ligandos voluminosos. En otra realización, los ligandos voluminosos L^A y L^B de las fórmulas (I) y (II) son diferentes entre sí.

En una realización más preferida, los compuestos catalíticos útiles en la invención incluyen un heteroátomo enlazado por puente, compuestos de ligando mono-voluminoso. Más específicamente, estos catalizadores altamente preferidos son un metal del grupo 4 (especialmente titanio) complejos caracterizados por tener un ligando de ciclopentadienil-amina bidentado enlazado por puente, como se divulga en la patente USP 5.057.475 mencionada anteriormente. Los grupos de enlace por puente preferidos son dialquil sililos - especialmente dimetil sililo. La porción amina del ligando preferentemente tiene un sustituyente alquilo en el átomo de nitrógeno (especialmente butilo terciario) con las bandas de nitrógeno restantes uniéndose al metal de transición (preferentemente titanio) y el átomo de silicio del grupo de enlace por puente dimetil sililo preferido. El ligando de ciclopentadienilo está unido mediante y al metal de transición y unido covalentemente al grupo de enlace por puente. El grupo ciclopentadienilo preferentemente está sustituido, especialmente es tetra metil ciclopentadienilo.

Los compuestos catalíticos preferidos incluyen dicloruro de dimetilsililtetrametil ciclopentadienil-*tert*-butil amido titanio (y los análogos de alquilo - es decir, con los dos ligandos cloruro reemplazados por alquilos sencillos, especialmente metilo) y los compuestos catalíticos ilustrados en los presentes ejemplos. Patentes de Estados Unidos 5.057.475 y 5.064.802 (ilustradas también en los presentes ejemplos).

En otra realización, el compuesto catalítico está representado por la fórmula:

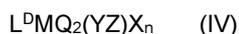


donde M es un átomo metálico del Grupo 3 a 16 o un metal seleccionado del Grupo de los actínidos y lantánidos de la Tabla Periódica de los Elementos, preferentemente M es un metal de transición del Grupo 4 a 12, y más preferentemente M es un metal de transición del Grupo 4, 5 o 6 y, lo más preferentemente, M es un metal de transición del Grupo 4 en cualquier estado de oxidación, especialmente titanio; L^C es un ligando voluminoso sustituido o no sustituido enlazado por puente a M; J está unido a M; A está unido a M y J; J es un ligando auxiliar de heteroátomo; y A es un grupo de enlace por puente; Q es un ligando aniónico univalente; y n es el número entero 0, 1 o 2. En la fórmula (III) anterior, L^C , A y J pueden formar un sistema de anillo condensado. En una realización, L^C de fórmula (III) es como se ha definido anteriormente para L^A en la fórmula (I) y A, M y Q de la fórmula (III) como se han definido anteriormente en la fórmula (I).

En la fórmula (III), J es un heteroátomo que contiene ligando en el cual J es un elemento con un número de coordinación de tres del Grupo 15 o un elemento con un número de coordinación de dos del Grupo 16 de la Tabla Periódica de los Elementos. Preferentemente, contiene un átomo de nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre, siendo el nitrógeno el más preferido.

En otra realización, el compuesto catalítico es un complejo de un metal, preferentemente un metal de transición, un ligando voluminoso, preferentemente un ligando unido mediante pi sustituido o no sustituido, y uno o más restos heteroarilo, tales como aquellos descritos en la Patente de Estados Unidos 5.527.752.

En otra realización, los compuestos catalíticos están representados por la fórmula:



en la que M es un metal del Grupo 3 a 16, preferentemente un metal de transición del Grupo 4 a 12 y, lo más preferentemente, un metal de transición del Grupo 4, 5 o 6; L^D es un ligando voluminoso que está unido a M; cada Q se une independientemente a M y $Q_2(YZ)$ y forma un ligando polidentado unicargado; A o Q es un ligando aniónico univalente también unido a M; x es un grupo aniónico univalente cuando n es 2 o X es un grupo aniónico divalente cuando n es 1; n es 1 o 2.

En la fórmula (IV), L y M son como se han definido anteriormente para la fórmula (I). Q es como se ha definido anteriormente para la fórmula (I), preferentemente Q se selecciona del grupo que consiste en $--O--$, $--NR--$, $--CR_2--$ y

--S--. Y es cualquiera de C o S. Z se selecciona del grupo que consiste en --OR, --NR₂, --CR₃, --SR, --SiR₃, --PR₂, --H, y grupos arilo sustituidos o no sustituidos, con la condición de que cuando Q es --NR-- entonces Z se selecciona de uno del grupo que consiste en -OR, -NR₂, -SR, --SiR₃, --PR₂ y --H; R se selecciona de un grupo que contiene carbono, silicio, nitrógeno, oxígeno y/o fósforo, preferentemente donde R es un grupo hidrocarburo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, más preferentemente un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo; n es un número entero de 1 a 4, preferentemente 1 o 2; X es un grupo aniónico univalente cuando n es 2 o X es un grupo aniónico divalente cuando n es 1; preferentemente X es un carbamato, carboxilato u otro resto heteroalilo descrito por una combinación Q, Y y Z.

En otra realización de la invención, los compuestos catalíticos son complejos de ligando heterocíclico donde los ligandos voluminosos, los anillos o sistemas de anillo, incluyen uno o más heteroátomos o una combinación de los mismos. Los ejemplos de heteroátomos incluyen un elemento del Grupo 13 a 16, preferentemente nitrógeno, boro, azufre, oxígeno, aluminio, silicio, fósforo y estaño. Los ejemplos de estos compuestos catalíticos de ligando voluminosos se describen en la Patente de Estados Unidos 5.637.660.

En una realización, los compuestos catalíticos están representados por la fórmula:



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

Está también dentro del alcance de esta invención, en una realización, que los compuestos catalíticos incluyan complejos de Ni²⁺ y Pd²⁺ descritos en la Patente de Estados Unidos 5.852.145. Estos complejos pueden ser aductos de dialquil éter o productos de reacción alquilados de los complejos de dihaluro descritos que pueden activarse a un estado catiónico mediante activadores o cocatalizadores como se describe más adelante.

Se incluyen también como compuestos catalíticos aquellos ligandos basados en diimina de los compuestos metálicos del Grupo 8 a 10.

Otros compuestos catalíticos adecuados son los complejos de imido de metales del Grupo 5 y 6 descritos en la Patente de Estados Unidos 5.851.945. Además, los compuestos catalíticos de ligando voluminosos incluyen compuestos de bis(arilamido) enlazados por puente del Grupo 4, compuestos catalíticos de bis(amido) enlazados por puente y catalizadores que tienen ligandos de nitrógeno aromáticos bis(hidroxi).

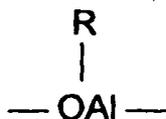
Se contempla también que, en una realización, los compuestos catalíticos de la invención descritos anteriormente incluyen sus isómeros enantioméricos, estructurales u ópticos (isómeros meso y racémicos) y mezclas de los mismos.

Otros compuestos catalíticos útiles en esta invención se divulgan en la Patente de Estados Unidos mencionada anteriormente 6.720.396.

Parte C: activación

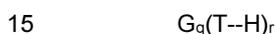
Los catalizadores de metal de transición descritos anteriormente se utilizan para polimerización de olefinas en presencia de un cocatalizador o activador.

Los aluminóxanos, especialmente metil aluminóxano, son cocatalizadores bien conocidos para compuestos catalíticos organometálicos. El metil aluminóxano y las variantes cercanas al mismo (que normalmente contienen pequeños niveles de grupos alquilo superiores) son productos disponibles en el mercado. Aunque la estructura exacta de estos aluminóxanos aún es un tanto incierta, generalmente se está de acuerdo en que son especies oligoméricas que contienen unidades de repetición de fórmula general:



donde R es (predominantemente) metilo.

- 5 Se sabe bien cómo emplear los denominados "activadores iónicos" (denominados también en el presente documento compuestos activadores) con compuestos catalíticos organometálicos, como se describe en el documento USP 5.198.401. En general, estos activadores comprenden un catión y un anión sustancialmente que no es de coordinación.
- 10 Más específicamente, los compuestos activadores preferidos contienen un anión compatible que tiene hasta 100, y preferentemente hasta 50 átomos distintos de hidrógeno y que tiene al menos un sustituyente que comprende un resto hidrógeno activo. Los sustituyentes preferidos que comprenden un resto hidrógeno activo corresponden a la fórmula:



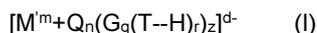
en la que G es un radical hidrocarburo polivalente, T es O, S, NR o PR, en la que R es un radical hidrocarbilo, un radical trihidrocarbilsililo, un radical trihidrocarbilo germilo o hidrógeno, H es hidrógeno, q es 0 o 1, y preferentemente 1, y r es un número entero de 1 a 3, preferentemente 1. El radical hidrocarburo polivalente G tiene r+1 valencias, siendo una valencia con un metal o metaloide de los Grupos 5-15 de la Tabla Periódica de los Elementos en el anión compatible, estando unida la otra valencia o valencias de G a r grupos T-H. Los agentes preferidos de G incluyen radicales hidrocarburo divalentes tales como: alquileo, arileno, aralquileo, o radicales aralquileo que contienen de 1 a 20 átomos de carbono, más preferentemente de 2 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos adecuados de G incluyen fenileno, bifenileno, naftileno, metileno, etileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno, fenilmetileno ($-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$). La porción de hidrocarbilo polivalente G puede estar sustituida adicionalmente con radicales que no interfieren con la función de acoplamiento del resto hidrógeno activo. Los ejemplos preferidos de tales sustituyentes no interferentes son alquilo, arilo, sililo sustituido con alquilo o arilo y radicales germilo y sustituyentes fluoro.

El grupo T-H en la fórmula anterior puede ser, por tanto, un grupo --OH, --SH, --NRH o -PRH, en la que R preferentemente es un radical hidrocarbilo C_{1-18} , preferentemente C_{1-10} o hidrógeno y H es hidrógeno. Los grupos R preferidos son alquilos, cicloalquilos, arilos, arilalquilos o alquilarilos de 1 a 18 átomos de carbono, más preferentemente aquellos de 1 a 12 átomos de carbono. Los grupos --OH, --SH, --NRH, o --PRH pueden ser parte de una funcionalidad más grande tal como por ejemplo, $\text{C}(\text{O})-\text{OH}$, $\text{C}(\text{S})-\text{SH}$, $\text{C}(\text{O})-\text{NRH}$, y $\text{C}(\text{O})-\text{PRH}$. Lo más preferentemente, el grupo T-H es un grupo hidroxilo, --OH o un grupo amino, --NRH.

Los sustituyentes muy preferidos $G_q(T-H)_r$ que comprenden un resto hidrógeno activo incluyen grupos arilo, aralquilo, alcarilo o alquilo sustituidos con hidroxilo y amino, y más preferidos son los hidroxifenilos, especialmente los grupos 3- y 4- hidroxifenilo, hidroxitolilos, hidroxilo bencilos (hidroximetilfenilo), hidroxibifenilos, hidroxinaftilos, hidroxiciclohexilos, hidroximetilos e hidroxipropilos, y los grupos sustituidos con amino correspondientes, especialmente aquellos sustituidos con --NRH en la que R es un radical alquilo o arilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, tal como por ejemplo metilo, etilo, propilo, i-propilo, n-, i- o t-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo y decilo, fenilo, bencilo, tolilo, xililo, naftilo y bifenilo.

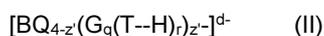
El anión compatible que contiene el sustituyente que contiene un resto hidrógeno activo, puede comprender además un único elemento del Grupo 5-15, una pluralidad de elementos del Grupo 5-15, pero es preferentemente un complejo de coordinación individual que comprende un metal que lleva carga o un núcleo metaloide, anión que es voluminoso. Un anión compatible específicamente se refiere a un anión que cuando funciona como un anión de equilibrio de carga en el sistema catalítico de esta invención, no transfiere un sustituyente aniónico, o fragmento del mismo, al catión de metal de transición formando de esta manera un compuesto de metal de transición neutro y un subproducto metálico neutro. "Aniones compatibles" son aniones que no se degradan hasta la neutralidad cuando se descompone el complejo formado inicialmente y que no interfieren con las polimerizaciones posteriores deseadas. Los aniones preferidos son aquellos que contienen un único complejo de coordinación que comprende un metal que lleva carga o metaloide que lleva un sustituyente que contiene un resto hidrógeno activo, anión que es relativamente grande (voluminoso), capaz de estabilizar las especies catalíticas activas (el catión de metal de transición) que se forma cuando se combinan el compuesto activador y el compuesto de metal de transición y dicho anión será suficientemente lábil para desplazarse mediante compuestos olefínicos, diolefínicos y acetilénicamente insaturados u otras bases de Lewis neutras, tales como éteres y nitritos. Los metales adecuados para los aniones de los compuestos activadores incluyen aluminio, oro y platino. Los metaloides adecuados incluyen boro, fósforo y silicio. Los compuestos activadores que contienen aniones comprenden un complejo de coordinación que contiene un único átomo de boro y se prefiere un sustituyente que comprende un resto de hidrógeno activo.

Preferentemente, los aniones compatibles que contienen un sustituyente comprenden un resto de hidrógeno activo pueden representarse por la siguiente Fórmula general (I):



en la que M' es un metal o metaloide seleccionado de los Grupos 5-15 de la Tabla Periódica de los Elementos; Q independientemente en cada aparición se selecciona del grupo que consiste en hidruro, dihidrocarbamilado, preferentemente dialquilamido, haluro, hidrocarbilo, preferentemente alcóxido y arilóxido, hidrocarbilo y radicales hidrocarbilo sustituidos, incluyendo radicales hidrocarbilo halo sustituidos y radicales organometaloides sustituidos con hidrocarbilo y halohidrocarbilo, teniendo la porción de hidrocarbilo de 1 a 20 átomos, con la condición de que en no más de una aparición Q sea haluro; G es un radical hidrocarburo polivalente que tiene r+1 valencias y, preferentemente divalente, unido a M' y T; T es O, S, NR o PR, en las que R es un radical hidrocarburo de radical trihidrocarbilo, un radical trihidrocarbilo germilo o hidrógeno; M es un número entero de 1 a 7, preferentemente 3; n es un número entero de 0 a 7, preferentemente 3; q es un número entero de 0 o 1, preferentemente 1; r es un número entero de 1 a 3, preferentemente 1; z es un número entero de 1 a 8, preferentemente 1; d es un número entero de 1 a 7, preferentemente 1; y n+z-m = d.

Los aniones que contienen boro preferidos que son particularmente útiles en esta invención pueden representarse mediante la siguiente Fórmula general (II):



en la que B es boro en un estado de valencia de 3; z' es un número entero de 1-4, preferentemente 1; d es 1; y Q, G, T, H, q y r son como se han definido para la Fórmula (I). Preferentemente z' es 1, q es 1 y r es 1.

Los ejemplos ilustrativos de aniones de compuestos activadores que se van a usar en la presente invención son aniones que contienen boro tales como trifenil(hidroxifenil)borato, difenil-di(hidroxifenil)borato, trifenil(2,4-dihidroxifenil)borato, tri(p-tolil)(hidroxifenil)borato, tris(pentafluorofenil)(hidroxifenil)borato, tris-(2,4-dimetilfenil)(hidroxifenil)borato, tris-(3,5-dimetilfenil)(hidroxifenil)borato, tris-(3,5-di-trifluorometilfenil)(hidroxifenil)borato, tris(pentafluorofenil)(2-hidroxietil)borato, tris(pentafluorofenil)(4-hidroxibutil)borato, tris(pentafluorofenil)(4-hidroxiciclohexil)borato, tris(pentafluorofenil)(4-(4'-hidroxifenil)fenil)borato, y tris(pentafluorofenil)(6-hidroxil-2-naftil)borato. Un complejo activador altamente preferido tris(pentafluorofenil)(4-hidroxifenil)borato. Otros aniones preferidos de compuestos activadores son aquellos boratos mencionados anteriormente en los que la funcionalidad hidroxil está reemplazada por una funcionalidad amino NHR en la que R preferentemente es metilo, etilo o t-butilo.

La parte catiónica b.1) del compuesto activador que se va a usar en asociación con el anión compatible b.2) puede ser cualquier catión que sea capaz de reaccionar con el compuesto de metal de transición para formar un complejo de transición catalíticamente activo, especialmente un complejo de metal de transición catiónico. Los cationes b.1) y los aniones b.2) se usan en tales proporciones para dar un compuesto activo neutro. Preferentemente el catión se selecciona del grupo que consiste en cationes de ácido de Bronsted, cationes de carbonio, cationes de sililio y agentes oxidantes catiónicos.

Los cationes ácidos de Bronsted pueden estar representados por la siguiente fórmula general:



en la que L es una base de Lewis neutra, preferentemente una base de Lewis que contiene nitrógeno, fósforo o azufre; y (L--H)⁺ es un ácido de Bronsted. Se cree que los cationes ácidos de Bronsted reaccionan con el compuesto de metal de transición por transferencia de un protón de dicho catión, protón que se combina con uno de los ligandos del compuesto de metal de transición para liberar un compuesto neutro.

Los ejemplos ilustrativos de cationes de ácido de Bronsted de compuestos activadores que se van a usar en la presente invención son cationes amonio sustituidos con alquilo tales como trietilamonio, tripropilamonio, tri(n-butil)amonio, trimetilamonio, tributilamonio, y tri(n-octil)amonio. También son cationes de N,N-dialquilanilinio tales como N,N-dimetilanilinio, N,N-dietilanilinio, N,N-2,4,6-pentametilanilinio, y N,N-dimetilbencilamonio, cationes de dialquilamonio tales como di-(i-propil)amonio, dicitlohexilamonio; y cationes de triarilfosfonio tales como trifenilfosfonio, tri(metilfenil)fosfonio, tri(dimetilfenil)fosfonio, dimetilsulfonio, dietilsulfonio y difenilsulfonio.

Son particularmente adecuados aquellos cationes que tienen cadenas de alquilo más largas, tales como dihexadecilmetilamonio, dioctadecilmetilamonio, ditetradecilmetilamonio, y bis(sebo alquil)metilamonio hidrogenado.

Los activadores preferidos particulares de este tipo son alquilamonio tris(pentafluorofenil) 4-(hidroxifenil) boratos. Un activador particularmente preferido es tris(pentafluorofenil) (4-hidroxifenil)borato de bis(sebo alquil hidrogenado)metilamonio.

Un segundo tipo de cationes adecuados corresponde a la fórmula: C^+ , en la que C^+ es un ión carbonio o sililo estable que contiene hasta 30 átomos distintos de hidrógeno, siendo el catión capaz de reaccionar con un sustituyente del compuesto de metal de transición y convertirlo en un complejo de metal de transición catalíticamente activo, especialmente un complejo de metal de transición catiónico. Los ejemplos adecuados de cationes incluyen tropilio, 5 trifenilmetilio, benceno(diazonio). Las sales de sililio se han divulgado previamente de forma genérica en J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384, así como Lambert, J. B., *et al.*, Organometallics, 1994, 13, 2430-2443. Los cations sililio preferidos son trietilsililio y trimetilsililio y aductos sustituidos con éter de los mismos.

Otro tipo adecuado de catión comprende un agente oxidante catiónico representado por la fórmula:



en la que Ox^{e+} es un agente oxidante catiónico que tiene una carga de $e+$, y e es un número entero de 1 a 3.

15 Los ejemplos de agentes oxidantes catiónicos incluyen: ferrocenio, ferrocenio sustituido con hidrocarbilo, Ag^+ y Pb^{2+} .

La cantidad de compuesto activador en el componente catalítico soportado y el catalizador soportado no es crítica, pero normalmente varía de 0,1, preferentemente de 1 a 2.000 micromoles de compuesto activador por gramo de material de soporte tratado. Preferentemente, el catalizador soportado o componente contiene de 10 a 1.000 20 micromoles de compuesto activador por gramo de material de soporte tratado.

El componente catalítico soportado de la presente invención, tal cual o suspendido en un diluyente, puede almacenarse o transportarse en condiciones inertes, o puede usarse para generar el catalizador soportado de la presente invención.

25 Con respecto al tipo de activador, un compuesto particularmente preferido es el producto de reacción de un tris(pentafluorofenil)-4-(hidroxifenil)borato de alquilamonio y un compuesto organometálico, por ejemplo trimetilaluminio.

30 Parte D: Soporte de óxido metálico en forma de partículas

El catalizador de esta invención debe prepararse con un soporte de óxido metálico en forma de partículas.

35 El uso de soportes de óxido metálico en la preparación de catalizadores de polimerización de olefina lo conocen los expertos en la materia. Una lista a modo de ejemplo de óxidos metálicos adecuados incluye óxidos de aluminio, silicio, zirconio, cinc y titanio. La alúmina, sílice y sílice-alúmina son los ácidos metálicos más conocidos para su uso en los catalizadores de polimerización de olefinas y se prefieren por razones de coste y conveniencia. La sílice se prefiere particularmente.

40 Se prefiere que el óxido metálico tenga un tamaño de partícula de 1 a 200 micrómetros. Se prefiere especialmente que el tamaño de partícula sea entre 30 y 100 micrómetros si el catalizador se va a usar en un proceso de polimerización en fase gas o en suspensión, y que se use un tamaño de partícula más pequeño (menor de 10 micrómetros) si el catalizador se usa en una polimerización en solución.

45 Se prefieren los óxidos metálicos porosos convencionales que tienen áreas superficiales comparativamente altas (mayores de $1 \text{ m}^2/\text{g}$, particularmente mayores de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, más particularmente mayores de $200 \text{ m}^2/\text{g}$) para los óxidos metálicos no porosos.

50 La sílice altamente preferida se caracteriza adicionalmente por tener un volumen de poros de 0,1 a 5 ml/g (especialmente de 0,5 a 3 ml/g). Se prefieren también tamaños de poro promedio de 50 a 500 Angstroms (A) (especialmente de 75 a 400 A).

55 Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que la elevada área superficial de los soportes preferidos facilita la incorporación de altos niveles de agente antiestático (que se requieren en esta invención) sobre el soporte.

El material de soporte puede someterse a un tratamiento térmico y/o tratamiento químico para reducir el contenido de agua o el contenido de hidroxilo del material de soporte.

60 Los agentes de deshidratación química normalmente son hidruros metálicos reactivos, alquilos de aluminio y haluros. Antes de su uso, el material de soporte puede someterse a tratamiento a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ y, preferentemente, de 200 a $850 \text{ }^\circ\text{C}$ en una atmósfera inerte a presión reducida.

65 El material de soporte puede combinarse adicionalmente con un compuesto de organoaluminio y más preferentemente un compuesto de trialquilaluminio en un disolvente diluido.

El material de soporte preferentemente se pretrata con el compuesto de trialquilaluminio a una temperatura de 20 °C a 150 °C y preferentemente de 20 °C a 100 °C.

5 La relación molar de metal de transición en el compuesto catalítico (metal de transición que preferentemente es titanio o zirconio) a activador iónico empleado en el método de la presente invención puede estar en el intervalo 1:10000 a 100:1. Un intervalo preferido es de 1:5000 a 10:1 y lo más preferido de 1:10 a 10:1.

Parte E: Aditivo de "polisulfona" antiestática

10 El aditivo de polisulfona antiestática comprende al menos uno de los componentes seleccionados de:

- (1) un copolímero de polisulfona;
- (2) una poliamina polimérica; y
- (3) un ácido sulfónico soluble en aceite y, además, un disolvente para el copolímero de polisulfona.

15 Preferentemente, el aditivo antiestático comprende al menos dos componentes seleccionados de los componentes anteriores (1), (2) y (3). Más preferentemente, el aditivo antiestático comprende una mezcla de (1), (2) y (3).

20 De acuerdo con la presente invención, el componente de copolímero de polisulfona del aditivo antiestático (a menudo denominado copolímero de olefina-dióxido de azufre, olefinas polisulfonas o poli(olefina sulfona) es un polímero, preferentemente un polímero lineal, en el que la estructura se considera que es la de copolímeros alternos de las olefinas y dióxido de azufre que tienen una relación molar uno a uno de los comonómeros con las olefinas en una disposición de cabeza a cola. Preferentemente, el copolímero de polisulfona consiste esencialmente en 50 por

25 ciento en moles de unidad de dióxido de azufre, de 40 a 50 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más 1-alquenos cada uno de los cuales tiene de 6 a 24 átomos de carbono y de 0 a 10 por ciento en moles de unidades derivadas de un compuesto olefínico que tiene la fórmula $ACH=CHB$ donde A es un grupo que tiene la fórmula $-(C_x H_{2x})-COOH$ en la que x es de 0 a 17 y B es hidrógeno o carboxilo, con la condición de que cuando B es carboxilo, x es 0, y en la que A y B pueden ser juntos un grupo anhídrido dicarboxílico.

30 Preferentemente, el copolímero de polisulfona empleado en la presente invención tiene un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 10.000 a 1.500.000, preferentemente en el intervalo de 50.000 a 900.000. Las unidades derivadas de uno de más de 1-alquenos preferentemente se derivan de alquenos de cadena lineal que tienen 6-18 átomos de carbono, por ejemplo 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno y 1-octadeceno. Los ejemplos de unidades derivadas de uno o más compuestos que tienen la fórmula $ACH-HB$ son

35 unidades derivadas de ácido maleico, ácido acrílico, ácido 5-hexenoico.

Un copolímero de polisulfona preferido es 1-deceno polisulfona que tiene una viscosidad inherente (medida como una solución al 0,5 por ciento en peso en tolueno a 30 °C) que varía de 0,04 dl/g a 1,6 dl/g.

40 La poliamina polimérica que puede emplearse adecuadamente en el proceso de la presente invención se describe en la Patente de Estados Unidos 3.917.466, en particular en la columna 6 línea 42 a columna 9 línea 29.

45 La poliamina polimérica puede prepararse, por ejemplo, calentando una monoamina primaria alifática o una hidrocarbilo alquilen diamina N-alifática con epiclorhidrina en la proporción molar de 1:1 a 1:1,5 a una temperatura de 50 °C a 100 °C en presencia de un disolvente, por ejemplo una mezcla de xileno e isopropanol, añadiendo una base fuerte, por ejemplo, hidróxido de sodio y continuando el calentamiento a 50 a 100 °C durante aproximadamente 2 horas. El producto que contiene la poliamina polimérica puede separarse después por decantado y después eliminando el disolvente por evaporación.

50 La poliamina polimérica preferentemente es el producto de reacción de una hidrocarbilo alquilen diamina N-alifática o una amina primaria alifática que contiene al menos 8 átomos de carbono y preferentemente al menos 12 átomos de carbono con epiclorhidrina. Los ejemplos de tales aminas primarias alifáticas son aquellos derivados de aceite de sebo, sebo, aceite de semilla de soja, aceite de coco y aceite de semilla de algodón. La poliamina polimérica derivada de la reacción de seboamina con epiclorhidrina se prefiere. Un método de preparación de tal poliamina se

55 divulga e la Patente de Estados Unidos 3.917.466, columna 12, preparación B.1.0.

Las reacciones descritas anteriormente de epiclorhidrina con aminas para formar productos poliméricos se conocen bien y encuentran un uso extensivo en tecnología de resina de epóxido.

60 Una poliamina polimérica preferida es un producto de reacción a una relación molar 1:1,5 de N-sebo-1,3-diaminopropano con epiclorhidrina. Uno de los productos de reacción es "Polyflo™ 130" comercializado por Universal Oil Company.

65 De acuerdo con la presente invención, el componente ácido sulfónico soluble en aceite del aditivo adyuvante del proceso preferentemente es un ácido sulfónico soluble en aceite, tal como ácido alcanosulfónico o un ácido alquilarilsulfónico. Un ácido sulfónico útil es ácido sulfónico de petróleo resultante del tratamiento de aceites con

ácido sulfúrico.

Los ácidos sulfónicos solubles en aceite preferidos son ácido dodecibencenosulfónico y ácido dinonilnaftilsulfónico.

5 El aditivo antiestático preferentemente comprende de 1 a 25 % en peso del copolímero de polisulfona, de 1 a 25 % en peso de la poliamina polimérica, de 1 a 25 % en peso del ácido sulfónico soluble en aceite y de 25 a 95 % en peso de un disolvente. Independientemente del disolvente, el aditivo antiestático preferentemente comprende de 5 a 70 % en peso de copolímero de polisulfona, de 5 a 70 % en peso de poliamina polimérica, y de 5 a 70 % en peso de ácido sulfónico soluble en aceite y el total de estos tres componentes preferentemente es del 100 %.

10 Los disolventes adecuados incluyen compuestos aromáticos, de parafina y cicloparafina. Los disolventes se seleccionan preferentemente entre benceno, tolueno, xileno, ciclohexano, fuelóleo, isobutano, queroseno y mezclas de los mismos, por ejemplo.

15 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el peso total de los componentes (1), (2), (3) y el disolvente representa esencialmente el 100 % del peso del aditivo antiestático.

20 Una composición útil, por ejemplo, consiste en 13,3 % en peso de copolímero de 1-deceno y dióxido de azufre 1:1 que tiene una viscosidad inherente de 0,05 determinada como en el caso anterior, 13,3 % en peso de "Polyflo™ 130" (relación molar 1:1,5 producto de reacción de N-sebo-1,3-diaminopropano con epiclorhidrina), 7,4 % en peso de cualquiera de ácido dodecibencilsulfónico o ácido dinonilnaftilsulfónico y 66 % en peso de un disolvente aromático, que es preferentemente tolueno o queroseno.

25 Otra composición útil, por ejemplo, consiste en 2 a 7 % en peso de copolímero de 1-deceno y dióxido de azufre 1:1 que tiene una viscosidad inherente de 0,05 determinada como en el caso anterior, de 2 a 7 % en peso de "Polyflo™ 130" (relación molar 1:1,5 producto de reacción de N-sebo-1,3-diaminopropano con epiclorhidrina), de 2 a 8 % en peso de cualquiera de ácido dodecibencilsulfónico o ácido dinonilnaftilsulfónico y de 78 a 94 % en peso de un disolvente aromático, que es preferentemente una mezcla de 10 a 20 % en peso de tolueno y 62 a 77 % en peso de queroseno.

30 De acuerdo con una relación preferida de la presente invención, el aditivo adyuvante de proceso es un material comercializado por Octel con el nombre comercial STADIS™, preferentemente STADIS™ 450, más preferentemente STADIS™ 425.

35 La composición de aditivo de polisulfona se usa en una gran cantidad en el proceso de esta invención. Es esencial usar al menos 5.000 partes por millón de la composición de aditivo (obsérvese: este peso es el total para todos los componentes, incluyendo el copolímero de polisulfona, cualquiera poliamina y cualquier ácido sulfónico en aceite y disolvente).

40 Se prefiere usar de 10.000 a 30.000 ppm de la composición antiestática de polímero mixto comercializada con el nombre comercial STADIS™.

Parte F: Proceso de polimerización

45 Los procesos de polimerización adecuados para esto incluyen procesos en fase gas y en fase suspensión; un proceso a alta presión o una combinación de los mismos.

50 En una realización, el proceso de esta invención se dirige hacia un proceso de polimerización en suspensión o en fase gas a alta presión de uno o más monómeros de olefina que tienen de 2 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 12 átomos de carbono y más preferentemente de 2 a 8 átomos de carbono. La invención es particularmente adecuada para la polimerización de dos o más monómeros de olefina de etileno, propileno, buteno-1, penteno-1,4-metil-penteno-1, hexeno-1, octeno-1 y deceno-1.

55 Otros monómeros útiles en el proceso de polimerización de la invención incluyen monómeros etilénicamente insaturados, diolefinas que tienen de 4 a 18 átomos de carbono, dienos conjugados o no conjugados, polienos, monómeros de vinilo y olefinas cíclicas. Los monómeros útiles en la invención pueden incluir norborneno, norbornadieno, isobutileno, isopreno, vinil-benzociclobutano, estirenos, estireno sustituido con alquilo, etiliden norborneno, dicitlopentadieno y ciclopenteno.

60 En la realización más preferida del proceso de la invención, se produce un copolímero de etileno, donde con etileno, un comonómero que tiene al menos una alfa-olefina que tiene de 4 a 15 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono y lo más preferentemente de 4 a 8 átomos de carbono, se polimeriza en un proceso de polimerización en solución.

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

En una realización, la invención se refiere a un proceso de polimerización para polimerizar propileno en solitario o con uno o más monómeros distintos incluyendo etileno y/u otras olefinas que tienen de 4 a 12 átomos de carbono. Pueden producirse también polímeros de polipropileno.

5 Normalmente, en un proceso de polimerización en fase gas se emplea un ciclo continuo donde en una parte del ciclo del sistema de reactor, una corriente de gas de ciclación, por lo demás conocida como una corriente de reciclado o medio de fluidización, se calienta en el reactor mediante el calor de polimerización. Este calor se retira de la composición de reciclado en otra parte del ciclo mediante un sistema de enfriamiento externo al reactor. En general, en un proceso de electrofluidizado con gas para producir polímeros, una corriente gaseosa que contiene uno o más monómeros se cicla continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia de un catalizador en condiciones reactivas. La corriente gaseosa se extrae del lecho fluidizado y se recicla de vuelta al reactor. Simultáneamente, el producto de polímero se extrae del reactor y se añade monómero nuevo para reemplazar al monómero polimerizado. (Véase, por ejemplo, la Patente de Estados Unidos 4.543.399).

15 La presión del reactor en un proceso en fase gas puede variar de 100 psig (690 kPa) a 500 psig (3.448 kPa), preferentemente en el intervalo de 200 psig (1.379 kPa) a 400 psig (2.759 kPa), más preferentemente en el intervalo de 250 psig (1.724 kPa) a 350 psig (2.414 kPa).

20 La temperatura del reactor en un proceso en fase gas puede variar de 30 °C a 120 °C, preferentemente de 60 °C a 115 °C, más preferentemente en el intervalo de 70 °C a 100 °C, y lo más preferentemente en el intervalo de 70 °C a 95 °C.

Otros procesos en fase gas contemplados por el proceso de la invención incluyen procesos de polimerización en serie o multietapa.

25 En una realización preferida, el reactor utilizado en la presente invención es capaz y el proceso de la invención produce más de 500 lbs de polímero por hora (227 kg/h) a aproximadamente 200.000 lbs/h (90.900 kg/h) o más de polímero, preferentemente más de 1.000 lbs/h (455 kg/h), más preferentemente más de 10.000 lbs/h (4.540 kg/h), incluso más preferentemente más de 25.000 lbs/h (11.300 kg/h), aún más preferentemente más de 35.000 lbs/h (15.900 kg/h), aún más preferentemente más de 50.000 lbs/h (22.700 kg/h) y, lo más preferentemente, más de 65.000 lbs/h (29.000 kg/h) a más de 100.000 lbs/h (45.500 kg/h).

35 Un proceso de polimerización en suspensión generalmente usa presiones en el intervalo de 1 a 50 atmósferas e incluso mayores y temperaturas en el intervalo de 0 °C a 120 °C. En una polimerización en suspensión, una suspensión de sólido, se forma polímero en forma de partículas en un medio diluyente de polimerización líquido al cual se han añadido etileno y comonómeros y a menudo hidrógeno junto con el catalizador. La suspensión que incluye diluyente se retira intermitente o continuamente del reactor donde los componentes volátiles se separan del polímero y se reciclan, opcionalmente después de una destilación al reactor. El diluyente líquido empleado en el medio de polimerización normalmente es un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, preferentemente un alcano ramificado. El medio empleado debería ser líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando se usa un medio de propano el proceso debe funcionar por encima de la temperatura y presión críticas del diluyente. Preferentemente, se emplea un medio de hexano o isobutano.

45 Una técnica de polimerización preferida de la invención se denomina polimerización en forma de partículas o un proceso de suspensión, donde la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura en la cual el polímero pasa a la solución. Tal tecnología se conoce bien en la técnica y se describe, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos 3.248.179. Otros procesos en suspensión incluyen aquellos que emplean un reactor de bucle y aquellos que utilizan una pluralidad de reactores agitados en serie, en paralelo o combinaciones de los mismos. Los ejemplos de procesos en suspensión incluyen procesos de bucle continuo o de tanque agitado. Asimismo, otros ejemplos de procesos en suspensión se describen en la patente de Estados Unidos 4.613.484.

50 En una realización, el reactor usado en el proceso en suspensión de la invención es capaz de y el proceso de la invención puede producir más de 2.000 lbs de polímero por hora (907 kg/h), más preferentemente más de 5.000 lbs/h (2.268 kg/h) y, lo más preferentemente, más de 10.000 lbs/h (4540 kg/h). En otra realización, el reactor en suspensión usado en el proceso de la invención está produciendo más de 15.000 lbs de polímero por hora (6.804 kg/h), preferentemente más de 25.000 lbs/h (11.340 kg/h) a 100.000 lbs/h (45.500 kg/h).

Se ilustran detalles adicionales en los siguientes ejemplos.

60 Ejemplos

Parte A - Síntesis de catalizador

Catalizadores

65

Se calcinó sílice Grace-Davison Sylopol 948 deshidratada a 250 °C en atmósfera de nitrógeno durante 5 horas, antes de su uso la preparación de una sílice "pasivada" (es decir, sílice tratada con trietil aluminio, "TEAL") descrita en la siguiente sección.

5 (A.1) Sílice tratada con TEAL (SiO₂/TEAL)

Se añadieron 650 ml de heptano secado y desgasificado a un matraz de 1 l, seguido de 11,25 ml de una solución al 0,29 % en peso de un aditivo antiestático de polisulfona/disolvente comercializado con el nombre comercial STADIS™ 425 (adquirido en Octel Starrion L.L.C.) en heptano, y 150 g de sílice Sylopol 948 calcinada. El matraz se puso en un brazo rotativo de un evaporador rotatorio y se giró lentamente durante 15 minutos. Se añadieron 100 ml de una solución al 25 % en peso (p) de TEAL en hexano al matraz y después se removió con la mano (Nota: hay algún desprendimiento de calor). Después se añadieron 75 ml de TEAL al 25 % en peso en hexano. El matraz después se puso en un brazo rotatorio de un evaporador rotatorio y se giró lentamente durante 1 hora. La suspensión se filtró. La torta de filtro se transfirió de vuelta al matraz, se volvió a suspender en 350 ml de heptano y se hizo girar durante 30 minutos más. La suspensión se filtró. La torta de filtro se transfirió de vuelta al matraz, se volvió a suspender en 350 ml de heptano y se hizo rotar durante 30 minutos más. La suspensión se filtró una tercera vez. La torta de filtro se transfirió de vuelta al matraz, se volvió a suspender en 350 ml de heptano junto con 11,25 ml de una solución al 0,29 % en peso de STADIS™ 425 en heptano. El matraz se colocó en un brazo rotatorio de un evaporador rotatorio y se giró lentamente durante 15 minutos. El disolvente después se retiró al vacío mientras se calentaba a 60 °C para alcanzar un vacío final de 300 millitorr.

(A.2) Preparación de catalizadores soportados (Método A - Adición "secuencial" de STADIS™ 425)

Trabajando en una caja de manipulación con guantes en condiciones atmosféricas inertes, se mezclaron 1,43 ml de una solución en tolueno al 9,58 % en peso de un activador (descrito en la Parte C de las realizaciones preferidas), en concreto [(C₁₈H₃₇)₂CH₃NH]((C₆F₅)₃B(C₆H₄OH)) y 0,42 ml de TEAL 0,25 molar en tolueno en un matraz de fondo de redondo de 100 ml y se dejó reposar durante 5 minutos. Después se añadieron 1,61 g de SiO₂/TEL (de A.1) y la mezcla se agitó en una Multi-Mezcladora Mistral de laboratorio Lab-Line a alta velocidad durante 1 hora. Se premezclaron 1,08 ml de 8 % en peso de un catalizador de metal de transición (o compuesto catalítico, como se describe en la Parte B de las realizaciones preferidas), en concreto una molécula de catalizador (*N*-(*terc*-butil)-1,1-di-*p*-tolil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-*N*)-dimetilítitanio en heptano con 0,3 ml de hexeno. La solución de molécula de catalizador/hexeno después se añadió al matraz de fondo redondo que contenía el soporte/material activador. El matraz después se agitó durante 1 hora. Después se añadió una cantidad (calculada) de una solución al 0,29 % en peso de STADIS™ 425 en heptano para conseguir la concentración de agente antiestático total diana en el producto final (como se muestra en las Tablas 1 y 2) a la mezcla seguido de 15 minutos más de mezclado. El matraz después se puso al vacío y se secó a una presión residual de 300 millitorr.

(A.3) Preparación de catalizadores soportados (Método B - Adición "simultánea" de STADIS™)

Trabajando en una caja de manipulación con guantes en condiciones atmosféricas inertes, se mezclaron 1,43 ml de una solución en tolueno al 9,58 % en peso de concreto [(C₁₈H₃₇)₂CH₃NH]((C₆F₅)₃B(C₆H₄OH)) y 0,42 ml de TEAL 0,25 molar en tolueno en un matraz de fondo de redondo de 100 ml y se dejó reposar durante 5 minutos. Después se añadieron 1,61 g de SiO₂/TEL y la mezcla se agitó en una Multi-Mezcladora Mistral de laboratorio Lab-Line a alta velocidad durante 1 hora. Se premezclaron 1,08 ml de la molécula de catalizador (*N*-(*terc*-butil)-1,1-di-*p*-tolil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-*N*)-dimetilítitanio al 8 % en peso en heptano con 0,3 ml de hexeno. Se añadió después una cantidad (calculada) de STADIS™ 425 para conseguir la concentración de agente total diana en el producto final a la mezcla (véanse las Tablas 1 y 2). La solución de molécula de catalizador/hexano/STADIS™ se añadió después lentamente al matraz de fondo redondo que contenía el soporte/material activador. El matraz después se agitó durante una hora. El matraz se puso entonces al vacío y se secó a una presión residual de 300 millitorr.

Parte B - Polimerización discontinua

Se realizaron experimentos de polimerización de etileno en un reactor a escala experimental, en un reactor autoclave agitado de 2 l con funcionamiento en fase gas. Las polimerizaciones de etileno se realizaron a 80 °C durante 60 minutos con una presión operativa total de 2.068 kPa (300 libras por pulgada cuadrada manométrica (psig) en condiciones de homopolimerización. La presión parcial de etileno era de 827,4 kPa (120 psig) y el nitrógeno constituía el resto de la mezcla en fase gas (aproximadamente 60 % en moles). Durante el acondicionamiento y ajuste del reactor, se usaron 0,4 ml de una solución al 25 por ciento en peso de triisobutilaminio (TIBAL) como un aceptor de impurezas para ayudar a la purificación de las partes internas del reactor y el lecho de siembra (150 g de polietileno de alta densidad). El catalizador (véase la Tabla 1) se cargó en un tubo de inyección en condiciones anaerobias en una caja de manipulación con guantes y después se conectó al reactor. Una parte del nitrógeno usado para constituir la composición de gas del reactor se usó para empujar el catalizador al interior del reactor al comienzo de la polimerización.

TABLA 1

Catalizadores preparados para ensayos en reactor a escala experimental			
Concentración de STADIS™ →	400 ppm	10.000 ppm	19.600 ppm
Método de Adición ↓			
Método A - Adición secuencial	Catalizador n.º 1	Catalizador n.º 2	Catalizador n.º 3
Método B - Adición simultánea	Catalizador n.º 4	Catalizador n.º 5	Catalizador n.º 6

TABLA 2

Resultados de polimerización experimental					
Catalizador	Conc. STADIS™ (ppm)	Método de Adición	Actividad ¹ (g PE/mmol Ti-[C ₂]-h)	Productividad ² (g PE/g)	Prod. Promedio
1	400	Secuencial	39759	484,6	
1	400	Secuencial	36591	446,0	498,0
1	400	Secuencial	46228	563,5	
2	10000	Secuencial	29141	368,0	
2	10000	Secuencial	36038	455,1	428,5
2	10000	Secuencial	36624	462,5	
3	19600	Secuencial	31549	382,7	
3	19600	Secuencial	37663	456,9	407,5
3	19600	Secuencial	31576	383,0	
4	400	Simultánea	32557	413,0	
4	400	Simultánea	36938	468,6	417,3
4	400	Simultánea	29191	370,2	
5	10000	Simultánea	39957	480,0	
5	10000	Simultánea	38564	463,3	481,8
5	10000	Simultánea	41791	502,0	
6	19600	Simultánea	57721	712,0	
6	19600	Simultánea	38309	472,5	507,1
6	19600	Simultánea	27298	336,7	

Nota: 1 = gramos de polietileno/milimol de titanio • atmósfera de etileno • hora
2 = gramos de polietileno/gramo de catalizador soportado

- 5 El análisis estadístico confirma la excelente actividad de los catalizadores inventivos. En la Tabla 3 se proporciona un resumen limitado del análisis estadístico.

TABLA 3

Ensayos t de doble lado de los resultados de productividad de polimerización						
Adición Secuencial	Carga	Productividad media	Desviación típica	Varianza	Nobs	Descripción
1	400	498	60	3587	3	
2	10000	429	53	2762	3	
3	19600	408	43	1828	3	
Adición Simultánea	Carga	Productividad media	Desviación típica	Varianza	Nobs	Descripción
4	400	417	49	2434	3	
5	10000	482	19	377	3	
6	19600	507	190	36109	3	
	Ensayos t 2 lados	Varianza combinada	t calculada	t calculada para una confianza del 95 %	Doff	Significativamente diferente

Adición Secuencial	1 vs. 2	3174	1,5108	2,776	4	no
	1 vs. 3	2707	2,1302	2,776	4	no
	2 vs.3	2295	0,5369	2,776	4	no
Simultánea	4 vs. 5	1406	-2,1071	2,776	4	no
	4 vs. 6	19271	-0,7923	2,776	4	no
	4 vs.6	18243	-0,2294	2,776	4	no
Secuencial vs. simultánea	1 vs. 4	3011	1,8028	2,776	4	no
	2 vs. 5	1569	-1,6458	2,776	4	no
	3 vs.6	18968	-0,8851	2,776	4	no

Parte C - Polimerización TSR

5 Se realizaron experimentos de copolimerización en fase gas de etileno-hexeno en un reactor de escala técnica (TSR) de más de 70 l, con funcionamiento en fase gas continua. Las polimerizaciones de etileno se realizaron a 80 °C con una presión operativa total de 2.068 kPa (300 libras por pulgada cuadrada manométrica (psig)). Las composiciones en fase gas para etileno y hexeno se controlaron mediante un control de proceso de bucle cerrado a valores de 50,0 y 0,22 por ciento en moles, respectivamente. El hidrógeno se introdujo en el reactor en una relación de alimentación molar de 0,00215 respecto a la alimentación de etileno durante la polimerización. El nitrógeno constituía el resto de la mezcla en fase gas (aproximadamente 49 % en moles). La velocidad de producción típica para estas condiciones es de 2 a 2,5 de polietileno por hora.

15 El dispositivo de introducción de catalizador usado para administrar el catalizador al reactor está equipado con una sonda que mide la carga electrostática llevada por el material sólido que pasa a través de un tubo supervisado que conduce catalizador al reactor.

20 Se ensayaron dos catalizadores en el sistema de introducción de catalizador del reactor a escala técnica (correspondientes al catalizador 1 y el catalizador 3 de la Tabla 1).

25 La sonda no detectó carga electrostática (durante un ensayo de "control" cuando no pasaba catalizador a través del tubo). Se observó una gran carga estática mediante la sonda cuando el catalizador 1 se hizo pasar a través del tubo. La sonda detectaba sustancialmente menos carga electrostática cuando el catalizador 3 se hacía pasar a través del tubo.

30 Se ensayaron dos catalizadores (correspondientes a los catalizadores 3 y 6 de la Tabla 1) durante cinco días en el reactor a escala técnica en condiciones de copolimerización continua. El catalizador 3 se usó satisfactoriamente para producir copolímero de hexeno/etileno durante 33 horas. Después, sin interrumpir la copolimerización, se realizó una transición en el catalizador 6 y la polimerización se realizó durante 60 horas más. No se observó un ensuciamiento sustancial del reactor o formación de aglomerados durante el experimento. A diferencia de ello, los ejemplos comparativos con el catalizador 1 normalmente producían suficiente ensuciamiento como para forzar la terminación de las reacciones de polimerización después de varias horas y, en algunos casos, ni siquiera era posible establecer una polimerización estable con el catalizador 1 debido a las condiciones estáticas/de ensuciamiento.

35 **Aplicabilidad industrial**

40 Los catalizadores "de un solo sitio" soportados altamente activos para la polimerización de etileno se preparan con un soporte de óxido metálico poroso y una cantidad muy grande de agente antiestático. El uso de una gran cantidad de agente antiestático reduce la tendencia del catalizador de un solo sitio a ensuciar el reactor de polimerización. El polietileno producido con estos catalizadores puede usarse para producir una gran diversidad de artículos extruidos y moldeados, que varían desde películas de plástico flexible hasta recipientes de plástico rígido.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un catalizador de polimerización de olefina que comprende un óxido metálico poroso, un sistema catalítico de metal de transición y un aditivo antiestático, en el que dicho aditivo antiestático comprende una polisulfona y un disolvente para dicha polisulfona y en donde dicho catalizador además está **caracterizado por que** dicho aditivo antiestático se añade a dicho óxido de metal poroso en una cantidad de 5.000 a 50.000 partes por millón en peso, basado en el peso de dicho óxido de metal poroso.
- 10 2. El catalizador de la reivindicación 1 en el que dicho óxido de metal poroso es sílice, que se **caracteriza por tener** un volumen de poros de 0,1 a 5 ml/g.
- 15 3. El catalizador de la reivindicación 1 en el que dicho sistema catalítico de metal de transición comprende un compuesto catalítico organometálico y un activador.
- 20 4. El catalizador de la reivindicación 1 en el que dicho compuesto catalítico organometálico es un complejo de metal del grupo 4 seleccionado del grupo que consiste en complejos de monociclopentadienilo y complejos de bis(ciclopentadienilo).
- 25 5. El catalizador de la reivindicación 3 en el que dicho compuesto catalítico organometálico comprende un complejo de metal del grupo 4 **caracterizado por tener** un ligando bidentado de ciclopentadienil-amina enlazado por puente.
- 30 6. El catalizador de la reivindicación 3 en el que dicho activador es un activador iónico que comprende un único átomo de boro y un sustituyente que comprende un resto de hidrógeno activo.
- 35 7. Un proceso para polimerizar al menos una olefina seleccionada del grupo que consiste en alfa olefinas C₂ a C₁₀ en un reactor de polimerización con un catalizador de polimerización de olefina que comprende una polisulfona y un disolvente para dicha polisulfona y en el que dicho catalizador además está **caracterizado por que** dicho aditivo antiestático se añade a dicho óxido de metal poroso en una cantidad de 5.000 a 50.000 partes por millón en peso, basado en el peso de dicho óxido de metal poroso.
8. El proceso de la reivindicación 7 en el que dicho óxido de metal poroso es sílice, que se **caracteriza por tener** un volumen de poros de 0,1 a 5 ml/g.
9. El proceso de la reivindicación 7 en el que dicho sistema catalítico de metal de transición comprende un compuesto catalítico organometálico y un activador.
10. El proceso de la reivindicación 9 en el que dicho reactor es un reactor en fase gas.