

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 112**

51 Int. Cl.:

**C08F 10/00** (2006.01)

**C08F 4/70** (2006.01)

**C08F 4/619** (2006.01)

**B01J 31/40** (2006.01)

**B01J 37/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.03.2012 PCT/US2012/030805**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.11.2012 WO12158260**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2012 E 12712843 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 2707398**

54 Título: **Composiciones de catalizadores secadas por atomización y procedimientos de polimerización que las usan**

30 Prioridad:

**13.05.2011 US 201161485724 P**

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

**07.11.2017**

73 Titular/es:

**UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)  
5555 San Felipe Suite 1950  
Houston, TX 77056, US**

72 Inventor/es:

**MARIOTT, WESLEY, R.;  
CAO, PHUONG, A.;  
ZILKER, DANIEL, P.;  
OSKAM, JOHN, H. y  
MURE, CLIFF, R.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 641 112 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

Composiciones de catalizadores secadas por atomización y procedimientos de polimerización que las usan

**Campo de la invención**

5 Se describen en la presente memoria composiciones de catalizadores secadas por atomización que comprenden un complejo de metal de transición y procedimientos de polimerización que las usan.

**Antecedentes**

10 Los avances en la polimerización y catalizadores han producido nuevos polímeros que tienen propiedades físicas y mecánicas mejoradas útiles en una amplia variedad de productos y aplicaciones. Con el desarrollo de nuevos catalizadores, la elección de la polimerización, tal como en solución, suspensión, alta presión o fase gaseosa, para producir un polímero particular se ha extendido mucho. Los avances en la tecnología de polimerización también han proporcionado procedimientos altamente productivos y económicamente mejorados.

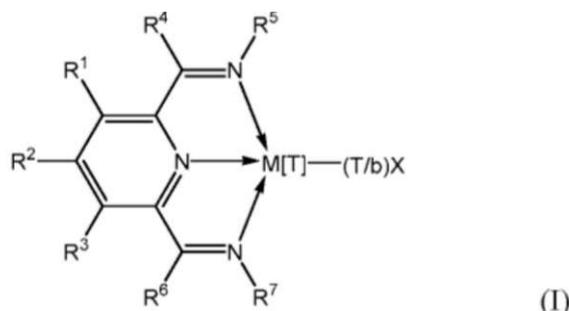
15 Los catalizadores metaloceno se han usado ampliamente para producir poliolefinas tales como polímeros de polietileno. Han proporcionado procedimientos eficaces y una variedad de polímeros nuevos y mejorados. Además, también se han usado composiciones de catalizadores que comprenden más de un catalizador o componente catalítico, proporcionando, de hecho, más de un sitio activo para la polimerización de monómeros durante el procedimiento de polimerización. Se han usado dos o más componentes catalíticos diferentes, por ejemplo, para producir polímeros multimodales. Sin embargo, la industria se sigue centrando en el desarrollo de composiciones de catalizadores nuevas y mejoradas. Algunos se han centrado en el diseño de composiciones de catalizadores para producir nuevos polímeros, otros en la mejor operabilidad, y otros también en la mejora de la productividad del catalizador.

20 Los polímeros producidos con una distribución de peso molecular multimodal ofrecen propiedades de producto únicas. Los productos multimodales se pueden producir por diferentes métodos, tales como mezcla de polímeros diferentes, producción de polímeros multimodales en una serie de condiciones de reacción y por reacción de diferentes catalizadores en unas solas condiciones de reacción. Un método que ha demostrado ser viable comercialmente es la producción de sistemas catalíticos multimodales en donde un sistema catalítico comprende más de un catalizador o componente catalítico proporcionando así, de hecho, más de un sitio activo para polimerizar monómeros durante el procedimiento de polimerización. Cuando se alimentan a un sistema de reacción, cada componente catalítico produce simultáneamente un componente del polímero con diferentes propiedades de producto. El resultado neto es una composición de polímero con distintas ventajas de producto.

30 Se han desarrollado una serie de procedimientos y técnicas diferentes para hacer sistemas catalíticos multimodales, y polímeros con estos sistemas catalíticos multimodales. Por ejemplo, se han usado composiciones catalíticas multimodales que comprenden una combinación de un compuesto de metal que contiene elemento del grupo 15 (un compuesto de bisamida) y un compuesto metaloceno. Una de las ventajas de estos sistemas catalíticos multimodales está en la división de pesos moleculares (relación de polímero de alto a bajo peso molecular producido). La productividad de un catalizador, es decir, la cantidad de polímero producido por gramo del catalizador, así como el ajuste de la división de pesos moleculares producida con estos catalizadores multimodales puede ser un asunto importante para los productores de poliolefinas. Por lo tanto siguen siendo necesarios catalizadores nuevos y mejores y composiciones de catalizadores.

**Resumen**

40 Se describen en la presente memoria composiciones de catalizadores secadas por atomización que comprenden un componente catalítico de metal de transición representado por la siguiente fórmula:



en donde:

M es Fe[II], Fe[III], Co[I], Co[II], Co[III], Mn[I], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Ru[II], Ru[III] o Ru[IV];

X representa un átomo o grupo unido de forma covalente o iónica al metal M;

T es el estado de oxidación del metal;

b es la valencia del átomo o grupo X; y

- 5 de R<sub>1</sub> a R<sub>7</sub> se selecciona cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, heterohidrocarbilo sustituido, arilo, arilo sustituido con hidrocarbilo, arilo sustituido con heterohidrocarbilo, bencilo, bencilo sustituido con hidrocarbilo, bencilo sustituido con heterohidrocarbilo y SiR'<sub>3</sub> donde cada R' se selecciona independientemente de hidrogeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, heterohidrocarbilo sustituido; y cuando cualesquiera dos o más de R<sub>1</sub> a R<sub>7</sub> son hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, heterohidrocarbilo sustituido, arilo, arilo sustituido con hidrocarbilo, arilo sustituido con heterohidrocarbilo, bencilo, bencilo sustituido con hidrocarbilo o bencilo sustituido con heterohidrocarbilo, los dos o más pueden estar unidos para formar uno o más sustituyentes cíclicos.

### Breve descripción de los dibujos

15 Estos dibujos ilustran algunos aspectos de la presente invención y no deben usarse para limitar o definir la invención.

Las figuras 1-5 son representaciones gráficas que muestran superposiciones de cromatografías de permeabilidad en geles de diferentes resinas de polietileno producidas por composiciones de catalizadores secadas por atomización.

### Descripción detallada

20 Antes de desvelar y describir los presentes compuestos, componentes, composiciones y/o métodos, debe entenderse que salvo que se indique otra cosa, esta invención no se limita a compuestos, componentes, composiciones, reaccionantes, condiciones de reacción, ligandos, estructuras de metalocenos o similares específicos, ya que estos pueden variar, salvo que se especifique lo contrario. También debe entenderse que la terminología usada en la presente invención es para el fin solo de describir realizaciones particulares y no se pretende que sea limitante.

25 Se describen en la presente memoria composiciones de catalizadores secadas por atomización que comprenden un componente catalítico de complejo de metal de transición. También se proporcionan composiciones de catalizadores mixtas secadas por atomización que comprenden un componente catalítico de complejo de metal de transición y un componente catalítico no metaloceno, tal como un componente catalítico que contiene elemento del grupo 15. También se proporcionan composiciones de catalizadores mixtas secadas por atomización que comprenden un componente catalítico de complejo de metal de transición, un componente catalítico no metaloceno, y un componente catalítico metaloceno. También se describen en la presente memoria procedimientos de polimerización que usan las composiciones de catalizadores secadas por atomización, métodos para hacer las composiciones de catalizadores secadas por atomización y productos poliméricos producidos por los procedimientos de polimerización.

35 Se ha descubierto que la productividad de un catalizador de complejo de metal de transición se puede mejorar por secado por atomización. Además, se ha descubierto que la productividad de una composición de catalizadores mixta secada por atomización que comprende un componente catalítico no metaloceno y/o un componente catalítico metaloceno también se puede mejorar por combinación con un catalizador de complejo de metal de transición. Esto es importante en cuanto que puede proporcionar un sistema catalítico más económico ya que permite la preparación de un polímero a temperaturas del reactor inferiores y con mayor productividad del catalizador usando realizaciones de las composiciones de catalizadores descritas en la presente memoria. Aún más, se ha descubierto que la distribución de pesos moleculares de un producto polímero multimodal producido usando composiciones de catalizadores mixtas secadas por atomización descritas en la presente memoria, se puede estrechar, y disminuir la relación de índices de fluidez, por incorporación de un catalizador de complejo de metal de transición en la composición de catalizadores mixta secada por atomización. Además, se ha descubierto también que se pueden producir productos polímeros multimodales con menor peso molecular general y, por lo tanto, mayores índices de fluidez, por incorporación de un catalizador de complejo de metal de transición en la composición de catalizadores mixta secada por atomización. Además, la incorporación de un catalizador de complejo de metal de transición en la composición de catalizadores mixta secada por atomización que comprende un componente catalítico no metaloceno y/o un componente catalítico metaloceno, puede proporcionar la capacidad de manipular el peso molecular y el índice de fluidez del polímero resultante, así como la distribución de pesos moleculares y la relación de índices de fluidez, mientras que se conservan las propiedades del producto polímero generales.

55 En la siguiente descripción y reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una" y "el", "la" incluyen las referencias plurales salvo que se especifique otra cosa. Por lo tanto, por ejemplo, la referencia a "un grupo lábil" como en un resto "sustituido con un grupo lábil" incluye más de un grupo lábil, de modo que el resto puede estar sustituido con dos o más de dichos grupos. Igualmente, la referencia a "un átomo de halógeno" como en un resto "sustituido con un átomo de halógeno" incluye más de un átomo de halógeno, de modo que el resto puede estar

sustituido con dos o más átomos de halógeno, la referencia a “un sustituyente” incluye uno o más sustituyentes, la referencia a “un ligando” incluye uno o más ligandos, y similares.

5 Como se usa en la presente memoria, todas las referencias a la Tabla periódica de los elementos y sus grupos es la nueva notación publicada en HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY, Decimotercera edición, John Wiley & Sons, Inc., (1997) (reproducida con el permiso de la IUPAC), salvo que se haga referencia a la forma de la IUPAC previa indicada con números romanos (que también aparece en el mismo), o salvo que se indique otra cosa.

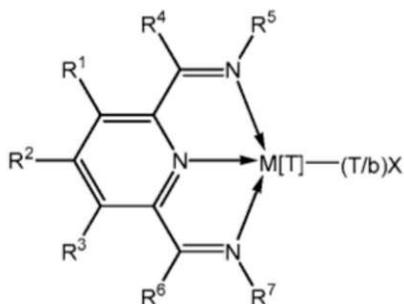
10 El término “catalizador”, como se usa en la presente memoria, se usa de forma intercambiable con la expresión “componente catalítico” e incluye cualquier compuesto o componente, o combinación de compuestos y componentes, que sea capaz de aumentar la velocidad de una reacción química, tal como la polimerización u oligomerización de una o más olefinas.

La expresión “composición de catalizadores”, como se usa en la presente memoria, puede incluir cualquier número de catalizadores en cualquier combinación como se describe en la presente memoria, así como cualquier activador y soporte en cualquier combinación descrita en la presente memoria.

15 La expresión “polímero multimodal”, como se usa en la presente memoria, significa un polímero que comprende al menos una “distribución de pesos moleculares bimodales”, cuya expresión se entiende como la definición más amplia que le dan a esta expresión los expertos en la técnica relacionada, reflejada en publicaciones impresas y patentes expedidas. Por lo tanto, un polímero multimodal puede tener al menos dos picos de peso molecular. Por ejemplo, una sola composición que incluye poliolefinas con al menos dos distribuciones de pesos moleculares identificables se considera que es un polímero “multimodal”, como se usa el término en la presente memoria. En algunas realizaciones, además de tener diferentes pesos moleculares, los componentes poliméricos pueden tener diferentes niveles de distribuciones de comonomeros.

Componentes catalíticos de complejo de metal de transición

25 Las composiciones de catalizadores descritas en la presente invención pueden comprender un componente catalítico de complejo de metal de transición. Por ejemplo, se pueden usar composiciones de catalizadores secadas por atomización que comprenden un componente catalítico de complejo de metal de transición. Las realizaciones de los componentes catalíticos de complejos de metales de transición que se pueden usar incluyen un complejo de metal de transición que tiene una estructura de ligandos que soporta un bis(imino)piridilo. Un ejemplo de un complejo de metal de transición adecuado se puede representar mediante la siguiente fórmula (I):



(I)

30 en donde:

M es Fe[II], Fe[III], Co[I], Co[II], Co[III], Mn[I], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Ru[II], Ru[III] o Ru[IV];

X representa un átomo o grupo unido de forma covalente o iónica al metal M;

T es el estado de oxidación del metal;

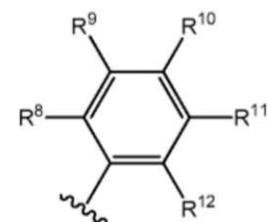
b es la valencia del átomo o grupo X; y

35 de R<sub>1</sub> a R<sub>7</sub> se selecciona cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, heterohidrocarbilo sustituido, arilo, arilo sustituido con hidrocarbilo, arilo sustituido con heterohidrocarbilo, bencilo, bencilo sustituido con hidrocarbilo, bencilo sustituido con heterohidrocarbilo y SiR'<sub>3</sub> donde cada R' se selecciona independientemente de hidrogeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, heterohidrocarbilo sustituido; y cuando cualesquiera dos o más de R<sub>1</sub> a R<sub>7</sub> son hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, heterohidrocarbilo sustituido, arilo, arilo sustituido con hidrocarbilo, arilo sustituido con heterohidrocarbilo, bencilo, bencilo sustituido con hidrocarbilo o bencilo sustituido

con heterohidrocarbilo, los dos o más pueden estar unidos para formar uno o más sustituyentes cíclicos.

En algunas realizaciones, M en la fórmula (I) anterior es Fe[II], Fe[III], Ru[II], Mn[II], Co[II], Ru[III] o Ru [IV].

En algunas realizaciones, del complejo de metal de transición de fórmula (I), R<sup>5</sup> se puede representar por la fórmula (II) y R<sup>7</sup> se puede representar por la fórmula (III):



(II)



(III)

5

en donde:

R<sup>8</sup> a R<sup>17</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, y heterohidrocarbilo sustituido, cuando cualesquiera dos o más de R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>8</sup> a R<sup>17</sup> son hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido o heterohidrocarbilo sustituido, los dos o más pueden estar unidos para formar uno o más sustituyentes cíclicos.

10

Los sistemas de anillos de fórmulas (II) y (III) pueden ser cada uno independientemente grupos arilo sustituidos con hidrocarbilo, por ejemplo, 2,6-hidrocarbilibfenilo, 2,4,6-hidrocarbilibfenilo, o poliaromático de anillos condensados, por ejemplo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-fenantrenilo y 8-quinolinilo.

15

En algunas realizaciones, al menos uno de R<sup>8</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>15</sup> o R<sup>17</sup> es hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo o heterohidrocarbilo sustituido. Por ejemplo, al menos uno de R<sup>8</sup>, R<sup>10</sup> o R<sup>12</sup>, y al menos uno de R<sup>13</sup>, R<sup>15</sup> o R<sup>17</sup> es hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo o heterohidrocarbilo sustituido. En otro ejemplo, R<sup>8</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>15</sup> o R<sup>17</sup> se seleccionan todos independientemente del grupo que consiste en hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo o heterohidrocarbilo sustituido. En otro ejemplo más, R<sup>8</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>15</sup> o R<sup>17</sup> se seleccionan todos independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, neopentilo, n-hexilo, 4-metilpentilo, n-octilo, fenilo y bencilo.

20

R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup>, y de R<sup>8</sup> a R<sup>17</sup> se puede seleccionar cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno e hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, t-butilo, n-hexilo, n-octilo, fenilo, y bencilo. Por ejemplo, R<sup>10</sup> y R<sup>15</sup> se puede seleccionar cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> (p. ej., metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, neopentilo, n-hexilo, 4-metilpentilo, n-octilo, fenilo), bencilo, flúor, cloro, bromo y yodo.

25

En algunas realizaciones, R<sup>5</sup> se representa por la fórmula (II); R<sup>7</sup> se representa por la fórmula (III); R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>16</sup> y R<sup>17</sup> son cada uno hidrógeno; R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>12</sup> y R<sup>13</sup>, se representa cada uno por metilo, y R<sup>10</sup> y R<sup>15</sup> se representa cada uno por flúor.

30

En algunas realizaciones, R<sup>5</sup> se representa por la fórmula (II); R<sup>7</sup> se representa por la fórmula (III); R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> y R<sup>16</sup> son cada uno hidrógeno; y R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>17</sup> se representa cada uno por metilo.

En algunas realizaciones, R<sup>5</sup> se representa por la fórmula (II); R<sup>7</sup> se representa por la fórmula (III); R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>14</sup> y R<sup>16</sup> son cada uno hidrógeno; y R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>15</sup> y R<sup>17</sup> se representa cada uno por metilo.

35

En algunas realizaciones, R<sup>5</sup> es un grupo que tiene la fórmula -NR<sup>18</sup>R<sup>19</sup>, R<sup>7</sup> es un grupo que tiene la fórmula -NR<sup>20</sup>R<sup>21</sup>, en donde de R<sup>18</sup> a R<sup>21</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo y heterohidrocarbilo sustituido; cuando cualesquiera dos o más de R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup> y de R<sup>18</sup> a R<sup>21</sup> son hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo o heterohidrocarbilo sustituido, los dos o más pueden estar unidos para formar uno o más sustituyentes cíclicos.

40

Cada uno de los átomos de nitrógeno está coordinado al metal por un enlace "dativo", es decir, un enlace formado por donación de un par de electrones solitario del átomo de nitrógeno. El resto de los enlaces en cada uno de estos átomos son enlaces covalentes formados compartiendo electrones entre los átomos y el ligando orgánico, como se muestra en la fórmula definida para el complejo metálico ilustrado antes.

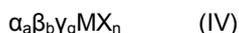
Componentes catalíticos no metalocenos

Se pueden usar en las composiciones de catalizadores descritos en la presente memoria componentes catalíticos no metalocenos. Por ejemplo, se pueden usar composiciones de catalizadores mixtas secadas por atomización que comprenden un componente catalítico de complejo de metal de transición y un componente catalítico no metaloceno.

- 5 El componente catalítico no metaloceno puede ser un catalizador que contiene átomos del grupo 15. Como se usa en la presente memoria, la expresión "catalizador que contiene átomos del grupo 15" incluye complejos de metales del grupo 3 al grupo 12, en donde el metal es de coordinación 2 a 4 y el resto o restos de coordinación incluyen al menos dos átomos del grupo 15 y hasta cuatro átomos del grupo 15. Por ejemplo, el catalizador que contiene átomos del grupo 15 puede ser un complejo de un metal del grupo 4 y de uno a cuatro ligandos, de modo que el metal del grupo 4 sea al menos de coordinación 2 y el resto o restos de coordinación incluyen al menos dos nitrógenos. Los ejemplos de catalizador que contiene átomos del grupo 15 adecuados se describen en los documentos WO99/01460; EP0893454A1; y patentes de EE.UU. nº 5.318.935; 5.889.128; 6.333.389B2; 6.271.325B1; y 7.718.566.

- 15 En algunas realizaciones, el catalizador que contiene átomos del grupo 15 puede incluir complejos de iminofenol del grupo 4, complejos de bis(amida) del grupo 4 y complejos de piridil-amida del grupo 4 que son activos frente a la polimerización de olefinas en cualquier extensión.

El catalizador que contiene átomos del grupo 15 se puede describir por la siguiente fórmula (IV):



- 20 Cada X de la fórmula (IV) se puede seleccionar independientemente del grupo que consiste en iones halógeno, hidruros, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, alquilenilos C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>, arilos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, alcoxis C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, ariloxis C<sub>6</sub> a C<sub>16</sub>, alquilariloxis C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub>, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> halogenados, alquilenilos C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub> halogenados, arilos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> halogenados, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub> halogenados, alcoxis C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> halogenados, ariloxis C<sub>6</sub> a C<sub>16</sub> halogenados, alquilariloxis C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub> halogenados, hidrocarburos que contiene heteroátomos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, y derivados sustituidos de los mismos. Cada X se puede seleccionar también del grupo que consiste en alcóxidos sustituidos con halógeno, 25 fenóxidos, carboxilatos, sulfonatos, triflatos, sulfuros y derivados de los mismos. Los ejemplos de carboxilatos adecuados incluyen, pero no se limitan a trifluoroacetato y pentafluorobenzoato. Los ejemplos de sulfonatos adecuados incluyen, pero no se limitan a trifluorometanosulfonato ("triflato") y bencenosulfonato. En algunas realizaciones, cada X también se puede seleccionar de alquilamidas fluoradas, alquencilamidas fluoradas, alquilarilamidas fluoradas, alcoxiamidas fluoradas, ariloxiamidas fluoradas, alquilariloxiamidas fluoradas, amidas fluoradas y derivados de las mismas. En algunas realizaciones, al menos un X es un grupo ariloxi halogenado o un derivado del mismo. Por ejemplo, al menos un X puede ser un grupo pentafluorofenoxi.

- 30 M de la fórmula (IV) se puede seleccionar de átomos del grupo 3 al grupo 12; o se puede seleccionar de átomos del grupo 3 al grupo 10; o se puede seleccionar de átomos del grupo 3 al grupo 6; o se puede seleccionar de Ni, Cr, Ti, Zr y Hf; o se puede seleccionar de Zr y Hf.

- 35 Cada β y γ de la fórmula (IV) pueden ser grupos que comprenden cada uno al menos un átomo del grupo 14 al grupo 16; y β (cuando está presente) y γ son grupos unidos a M por entre 2 y 6 átomos del grupo 14 al grupo 16, siendo al menos dos átomos del grupo 15. Más en particular, β y γ son grupos que se pueden seleccionar de: alquilos, arilos, alquilarilos e hidrocarburos heterocíclicos que contienen átomos del grupo 14 y grupo 15, y combinaciones de los mismos unidas químicamente; o se pueden seleccionar de alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, arilos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, 40 alquilarilos C<sub>6</sub> a C<sub>18</sub> e hidrocarburos heterocíclicos C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> que contienen átomos del grupo 14 y grupo 15, y combinaciones de los mismos unidas químicamente; o se pueden seleccionar de alquilaminas C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, alcoxis C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, alquilarilaminas C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, alquilariloxis C<sub>6</sub> a C<sub>18</sub>, e hidrocarburos heterocíclicos que contienen nitrógeno C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, y combinaciones de los mismos unidas químicamente; o se pueden seleccionar de anilinos, piridilos, quinolilos, pirrolilos, pirimidilos, purinilos, imidazilos, indolilos, grupos sustituidos con alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> seleccionados de anilinos, piridilos, quinolilos, pirrolilos, pirimidilos, purinilos, imidazilos, indolilos; grupos sustituidos con alquilamina C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> seleccionados de anilinos, piridilos, quinolilos, pirrolilos, pirimidilos, purinilos, imidazilos, indolilos, anilinos sustituidos con amina, piridilos, quinolilos, pirrolilos, pirimidilos, purinilos, imidazilos e indolilos; grupos sustituidos con hidroxilo seleccionados de anilinos, piridilos, quinolilos, pirrolilos, pirimidilos, purinilos, imidazilos e indolilos; fenilaminas sustituidas con metilo, y combinaciones de los mismos unidas químicamente.

- 45 Cada α de la fórmula (IV) puede ser un resto de unión (o "puente") que, cuando está presente, forma un enlace químico con cada uno de β o dos γ, formando así un ligando "γαγ"α." o "γαβ" unido a M; α también puede comprender un átomo del grupo 14 al grupo 16 que puede estar unido a M por el átomo del grupo 14 al grupo 16; y más en particular, α puede ser un grupo puente divalente seleccionado de alquilenos, arilenos, alquencilenos, arilenos heterocíclicos, alquilarilenos, alquilenos que contienen heteroátomo, alquencilenos que contienen heteroátomo e hidrocarbonilenos heterocíclicos; o α se puede seleccionar del grupo que consiste en alquilenos de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, alquencilenos de C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub>, arilenos de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, éteres divalentes de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, arilenos que contienen O o N de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, alquilenaminas de C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub>, arilenaminas de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, y derivados sustituidos de los mismos.

En la fórmula (IV), a es un número entero de 0 a 2, b es un número entero de 0 a 2 y g es un número entero de 1 a 2. En algunas realizaciones, a puede ser 0 o 1; o puede ser 1. En algunas realizaciones, a es 1, b es 0 y g es 2. En la fórmula (IV), n es un número entero de 0 a 4. En algunas realizaciones, n puede ser un número entero de 1 a 3; o n puede ser un número entero de 2 a 3.

- 5 La composición de catalizadores mixta secada por atomización puede tener una relación molar de componente catalítico no metaloceno a composición de catalizador de complejo de metal de transición de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1, o de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:1, o de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:1.

10 Como se usa en la presente memoria, la expresión "combinaciones de los mismos unidas químicamente" significa que grupos adyacentes (grupos  $\beta$  y  $\gamma$ ) pueden formar un enlace químico entre ellos. Por ejemplo, los grupos  $\beta$  y  $\gamma$  pueden estar unidos químicamente por uno o más grupos  $\alpha$  entre ellos.

15 Como se usa en la presente memoria, los términos "alquilenaminas" y "arilenaminas" describen alquilaminas y arilaminas (respectivamente) que son deficientes en dos hidrógenos, formando así enlaces químicos con dos grupos  $\beta$  y  $\gamma$  adyacentes, o grupos  $\beta$  y  $\gamma$  adyacentes. Por lo tanto, un ejemplo de una alquilenamina es  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , y un ejemplo de un hidrocarbilo heterocíclico o arilenamina es  $-\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ - (piridina divalente). Una "alquilen-arilamina" es un grupo tal como, por ejemplo,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{CH}_2\text{CH}_2-$ .

#### Componentes catalíticos metalocenos

20 Se pueden usar componentes catalíticos metalocenos en las composiciones de catalizadores descritas en la presente memoria. Por ejemplo, se pueden usar composiciones de catalizadores mixtas secadas por atomización que comprenden un componente catalítico de complejo de metal de transición y un componente catalítico metaloceno.

25 El componente catalítico metaloceno puede incluir catalizadores metalocenos denominados típicamente como compuestos de "medio sándwich" (es decir, al menos un ligando) o "sándwich completo" (es decir, al menos dos ligandos) que tienen uno o más ligandos Cp (ciclopentadienilo y ligando isolobal a ciclopentadienilo) unidos a al menos un átomo de metal del grupo 3 al grupo 12, y uno o más grupos lábiles unidos a, el menos un átomo de metal. En lo sucesivo, estos compuestos se denominarán "metaloceno(s)" o "componente(s) catalítico(s) metaloceno(s)".

Los componentes catalíticos metalocenos pueden incluir compuestos representados por la fórmula (V):



30 El átomo de metal "M" del componente catalítico metaloceno, como se describe en toda la memoria descriptiva y reivindicaciones, se puede seleccionar del grupo que consiste en átomos de los grupos 3 a 12 y átomos del grupo de lantánidos; o se puede seleccionar del grupo que consiste en los átomos de los grupos 4, 5 y 6; o pueden ser un átomo de Ti, Zr o Hf; o pueden ser un átomo de Zr.

35 La unión de los grupos al átomo de metal "M" es tal que los compuestos descritos a continuación en las fórmulas y estructuras son neutros, salvo que se indique otra cosa. El o los ligandos Cp forman al menos un enlace químico con el átomo de metal M para formar el metaloceno. Los ligandos Cp son distintos de los grupos lábiles unidos al compuesto catalítico en cuanto que no son muy susceptibles a reacciones de sustitución/abstracción. En algunas realizaciones, M es como se ha descrito antes; cada X está unido químicamente a M; cada grupo Cp está químicamente unido a M; y n es 0 o un número entero de 1 a 4, o n es bien 1 o 2.

40 Los ligandos representados por  $\text{Cp}^{\text{A}}$  y  $\text{Cp}^{\text{B}}$  en la fórmula (V) pueden ser ligandos ciclopentadienilo o ligandos isolobales a ciclopentadienilo iguales o diferentes, uno cualquiera o ambos de los cuales pueden contener heteroátomos y uno cualquiera o ambos de los cuales pueden estar sustituidos con uno o más grupos R. Por ejemplo,  $\text{Cp}^{\text{A}}$  y  $\text{Cp}^{\text{B}}$  se pueden seleccionar independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo, y derivados sustituidos de cada uno.

45 Independientemente, cada  $\text{Cp}^{\text{A}}$  y  $\text{Cp}^{\text{B}}$  de la fórmula (V) puede no estar sustituido o estar sustituido con uno cualquiera o una combinación de grupos sustituyentes R. Los ejemplos no limitantes de grupos sustituyentes R usados en la fórmula (V) incluyen radicales hidrógeno, hidrocarbilos, hidrocarbilos inferiores, hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbilos, alquilos, alquilos inferiores, alquilos sustituidos, heteroalquilos, alquenos, alquenos inferiores, alquenos sustituidos, heteroalquenos, alquinos, alquinos inferiores, alquinos sustituidos, heteroalquinos, alcoxis, alcoxis inferiores, ariloxis, hidroxilos, alquiltios, alquil-tios inferiores, ariltios, tioxis, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alcarilos, alcarilenos, haluros, halogenoalquilos, halogenoalquenos, halogenoalquinos, heteroalquilos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomo, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltios, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxycarbonilos, ariloxycarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquil-carbamoilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos, y combinaciones de los mismos.

Ejemplos no limitantes más particulares de sustituyentes R alquilo asociados con la fórmula (V) incluyen grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo, fenilo, metilfenilo, y terc-butilfenilo y similares, incluyendo todos sus isómeros, por ejemplo butilo terciario, isopropilo, y similares. Otros posibles radicales incluyen alquilos y arilos sustituidos tales como, por ejemplo, fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, yodopropilo, bromohexilo, clorobencilo y radicales organometaloides sustituidos con hidrocarbilo que incluyen trimetilsililo, trimetilgermilo, metildietilsililo y similares; y radicales organometaloides sustituidos con halogenocarbilo que incluyen tris(trifluorometil)sililo, metilbis(difluorometil)sililo, bromometildimetilgermilo y similares; y radicales boro disustituidos que incluyen por ejemplo dimetilboro; y radicales del grupo 15 disustituidos que incluyen dimetilamina, dimetilfosfina, difenilamina, metilfenilfosfina, radicales del grupo 16 que incluyen metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, sulfuro de metilo y sulfuro de etilo. Otros sustituyentes R incluyen olefinas tales como, pero no limitadas a sustituyentes olefinicamente insaturados que incluyen ligandos terminados en vinilo, por ejemplo, 3-butenilo, 2-propenilo, 5-hexenilo y similares. En algunas realizaciones, al menos dos grupos R, por ejemplo dos grupos R adyacentes, se unen para formar una estructura de anillo que tiene de 3 a 30 átomos seleccionados del grupo que consiste en carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo, silicio, germanio, aluminio, boro y combinaciones de los mismos. Además, un grupo R sustituyente tal como 1-butanilo puede formar una asociación de unión con el elemento M.

Cada X en la fórmula (V) se selecciona independientemente del grupo que consiste en: cualquier grupo lábil; por ejemplo, iones halógeno, hidruros, hidrocarbilos, hidrocarbilos inferiores, hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbilos, alquilos, alquilos inferiores, alquilos sustituidos, heteroalquilos, alquilenos, alquilenos inferiores, alquilenos sustituidos, heteroalquilenos, alcoxis, alcoxis inferiores, ariloxis, hidroxilos, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, tioxis, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alcarilos, alcarilenos, haluros, halogenoalquilos, halogenoalquilenos, halogenoalquilenos, heteroalquilos, heterociclos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomos, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltios, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxycarbonilos, ariloxycarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquil-carbamoilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, X es alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, alquilenos C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>, arilos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, alcoxis C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, ariloxis C<sub>6</sub> a C<sub>16</sub>, alquilariloxis C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub>, fluoroalquilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, fluoroarilos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, o hidrocarburos que contienen heteroátomo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, y derivados sustituidos de los mismos. En algunas realizaciones, X puede ser hidruro, iones halógeno, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, alquilenos C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub>, alcoxis C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, ariloxis C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub>, alquilariloxis C<sub>7</sub> a C<sub>16</sub>, alquilcarboxilatos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, alquilcarboxilatos fluorados C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, arilcarboxilatos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, alquilarilcarboxilatos C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub>, fluoroalquilos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, fluoroalquilenos C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>, o fluoroalquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub>. En algunas realizaciones, X se puede seleccionar de hidruro, cloruro, fluoruro, metilo, fenilo, fenoxi, benzoxi, tosilo, fluorometilos y fluorofenilos; o se puede seleccionar de alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, alquilenos C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>, arilos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> sustituidos, arilos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> sustituidos, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub> sustituidos y alquilos que contienen heteroátomo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, arilos que contienen heteroátomo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, y alquilarilos que contienen heteroátomo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>; o se pueden seleccionar de cloruro, fluoruro, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, alquilenos C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub>, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> halogenados, alquilenos C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub> halogenados, y alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub> halogenados; o se puede seleccionar de fluoruro, metilo, etilo, propilo, fenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, fluorometilos (mono-, di- y trifluorometilos) y fluorofenilos (mono-, di-, tri-, tetra- y pentafluorofenilos). En algunas realizaciones, al menos un X es un grupo ariloxi halogenado o un derivado del mismo. Por ejemplo, al menos un X puede ser un grupo pentafluorofenoxi.

El componente catalítico metaloceno puede incluir aquellos metalocenos de fórmula (V) donde Cp<sup>A</sup> y Cp<sup>B</sup> estén unidos por puente entre sí por al menos un grupo puente, (A), de modo que la estructura se representa por la fórmula (VI):



Los compuestos con puente representados por la fórmula (VI) se conocen como "metalocenos con puente". Cp<sup>A</sup>, Cp<sup>B</sup>, M, X y n son como se han definido antes para la fórmula (V); y en donde cada ligando Cp está químicamente unido a M, y (A) está químicamente unido a cada Cp. Los ejemplos no limitantes del grupo puente (A) incluyen alquilos divalentes, alquilos inferiores divalentes, alquilos sustituidos divalentes, heteroalquilos divalentes, alquilenos divalentes, alquilenos inferiores divalentes, alquilenos sustituidos divalentes, heteroalquilenos divalentes, alquilenos sustituidos divalentes, alcoxis inferiores divalentes, ariloxis inferiores divalentes, alquiltios inferiores divalentes, ariltios inferiores divalentes, arilos inferiores divalentes, arilos sustituidos divalentes, heteroarilos inferiores divalentes, aralquilos inferiores divalentes, aralquilenos inferiores divalentes, alcarilos inferiores divalentes, alcarilenos inferiores divalentes, halogenoalquilos inferiores divalentes, halogenoalquilenos inferiores divalentes, heteroalquilos inferiores divalentes, heterociclos inferiores divalentes, heteroarilos inferiores divalentes, hidrocarbilos inferiores divalentes, hidrocarbilos inferiores sustituidos divalentes, heterohidrocarbilos inferiores divalentes, sililos inferiores divalentes, borilos inferiores divalentes, fosfinos inferiores divalentes, aminos inferiores divalentes, aminas inferiores divalentes, éteres inferiores divalentes, y tioéteres inferiores divalentes. Los ejemplos no limitantes adicionales del grupo puente A incluyen grupos hidrocarbonados divalentes que contienen al menos un átomo del grupo 13 a 16, tal como, pero no limitado a al menos uno de un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, aluminio, boro, germanio y estaño y combinaciones de los mismos; en donde el heteroátomo también puede ser alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> o arilo sustituido para satisfacer la valencia neutra. El grupo puente (A) también puede contener grupos R sustituyentes como se han definido antes para la fórmula (V) que incluyen radicales halógeno y hierro. Los ejemplos no limitantes más particulares del grupo puente (A) están representados por

alquilenos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, alquilenos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> sustituidos, oxígeno, azufre, R'<sub>2</sub>C=, R'<sub>2</sub>Si=, -Si(R')<sub>2</sub>Si(R')<sub>2</sub>-, R'<sub>2</sub>Ge=, R'P= (en donde "=" representa dos enlaces químicos), donde R' se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidruro, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halogenocarbilo, halogenocarbilo sustituido, organometaloide sustituido con hidrocarbilo, organometaloide sustituido con halogenocarbilo, boro disustituido, átomos del grupo 15 disustituidos, átomos del grupo 16 sustituidos y radical halógeno; y en donde dos o más R' se pueden unir para formar un anillo o sistema de anillos. En algunas realizaciones, el componente catalítico metaloceno con puente de fórmula (VI) tiene dos o más grupos puente (A).

Otros ejemplos no limitantes del grupo puente (A) incluyen metileno, etileno, etilideno, propilideno, isopropilideno, difenilmetileno, 1,2-dimetiletileno, 1,2-difeniletileno, 1,1,2,2-tetrametiletileno, dimetilsililo, dietilsililo, metil-etilsililo, trifluorometilbutilsililo, bis(trifluorometil)sililo, di(n-butil)sililo, di(n-propil)sililo, di(i-propil)sililo, di(n-hexil)sililo, dicitclohexilsililo, difenilsililo, ciclohexilfenilsililo, t-butilciclohexilsililo, di(t-butilfenil)sililo, di(t-tolil)sililo y los restos correspondientes en donde el átomo de Si se sustituye por un átomo de Ge o de C; dimetilsililo, dietilsililo, dimetilgermilo y dietilgermilo.

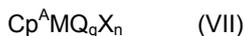
En otra realización, el grupo puente (A) también puede ser cíclico, que comprende, por ejemplo, de 4 a 10, 5 a 7 miembros en el anillo en una realización más particular. Los miembros del anillo se pueden seleccionar de los elementos mencionados antes, de uno o más de B, C, Si, Ge, N y O en una realización particular. Los ejemplos no limitantes de estructuras de anillo que pueden estar presentes como o parte del resto de puente son ciclobutilideno, ciclopentilideno, ciclohexilideno, cicloheptilideno, ciclooctilideno y los correspondientes anillos donde uno o dos átomos de carbono se sustituyen por al menos uno de Si, Ge, N y O, en particular, Si y Ge. La disposición de enlace entre el anillo y los grupos Cp puede ser cis, trans, o una combinación.

Los grupos puente cíclicos (A) pueden ser saturados o insaturados y/o llevar uno o más sustituyentes y/o estar condensados a una o más de otras estructuras de anillo. Si están presentes, el uno o más sustituyentes pueden ser un hidrocarbilo (p. ej., alquilo tal como metilo) o halógeno (p. ej., F, Cl). El uno o más grupos Cp con los que pueden estar condensados los restos de puente cíclicos anteriores pueden ser saturados o insaturados y se seleccionan del grupo que consiste en los que tienen de 4 a 10, más en particular 5, 6 o 7 miembros en el anillo (seleccionados del grupo que consiste en C, N, o y S en una realización particular), tales como, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo y fenilo. Además, estas estructuras de anillo pueden estar condensadas ellas mismas tal como por ejemplo en el caso de un grupo naftilo. Además, estas estructuras de anillo (opcionalmente condensadas) pueden llevar uno o más sustituyentes. Ejemplos ilustrativos, no limitantes de estos sustituyentes son grupos hidrocarbilo (en particular alquilo) y átomos de halógeno.

Los ligandos Cp<sup>A</sup> y Cp<sup>B</sup> de la fórmula (V) y (VI) pueden ser diferentes uno de otros en algunas realizaciones, y pueden ser iguales en otras realizaciones.

Los componentes catalíticos metaloceno pueden incluir compuestos metalocenos monoligandos (p. ej., componentes de catalizador moNo. ciclopentadienilo) tal como se describe en el documento WO 93/08221.

El componente catalítico metaloceno puede ser un metaloceno de "medio sándwich" sin puente representado por la fórmula (VII)



En la fórmula VII, Cp<sup>A</sup> se define como para los grupos Cp en la fórmula (V) y es un ligando que está unido a M; cada Q está independientemente unido a M; Q también está unido a Cp<sup>A</sup> en una realización; X es un grupo lábil como se ha descrito antes en la fórmula (V); n está en el intervalo de 0 a 3, y es 1 o 2 en una realización; q está en el intervalo de 0 a 3, y es 1 o 2 en una realización. En una realización, Cp<sup>A</sup> se selecciona del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo, su versión sustituida, y combinaciones de los mismos.

En la fórmula (VII), Q se puede seleccionar del grupo que consiste en ROO<sup>-</sup>, RO<sup>-</sup>, R(O)<sup>-</sup>, -NR-, -CR<sub>2</sub>-, -S-, -NR<sub>2</sub>, -CR<sub>3</sub>, -SR, -SiR<sub>3</sub>, -PR<sub>2</sub>, -H, y grupos arilo sustituidos y no sustituidos, en donde R se selecciona del grupo que consiste en hidrocarbilos, hidrocarbilos inferiores, hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbilos, alquilos, alquilos inferiores, alquilos sustituidos, heteroalquilos, alquilenos, alquilenos inferiores, alquilenos sustituidos, heteroalquilenos, alquinitios, alquinitios inferiores, alquinitios sustituidos, heteroalquinitios, alcoxis, alcoxis inferiores, ariloxis, hidroxilos, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, tioxis, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alcarilos, alcarilenos, haluros, halogenoalquilos, halogenoalquilenos, halogenoalquinitios, heteroalquilos, heterociclos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomo, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxycarbonilos, ariloxycarbonilos, carbomoiolos, alquil- y dialquil-carbomoiolos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos, y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, R se puede seleccionar de alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, arilos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, alquilaminas C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, alquilarilaminas C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, alcoxis C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, ariloxis C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, y similares. Los ejemplos no limitantes de Q incluyen carbamatos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, carboxilatos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> (p. ej., pivalato), alilos C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, y restos heteroalilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>.

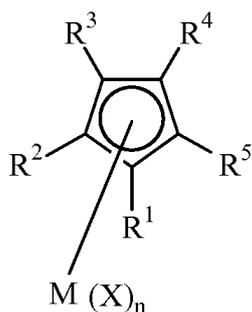
Descrito de otra forma, los metalocenos de "medio sándwich" anteriores se pueden describir como en la fórmula (VIII), como se describe, por ejemplo, en el documento US 6.069.213:



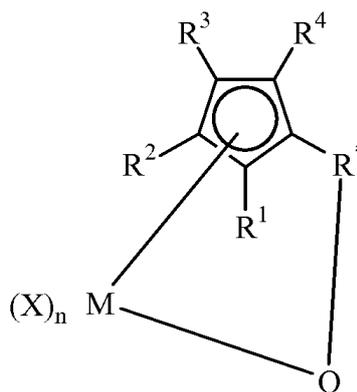
En la fórmula (VIII), M, Cp<sup>A</sup>, X y n son como se han definido antes; y Q<sub>2</sub>GZ forma una unidad de ligando polidentado (p. ej., pivalato), en donde al menos uno de los grupos Q forma un enlace con M, y se define de modo que cada Q se selecciona independientemente del grupo que consiste en -O-, -NR-, -CR<sub>2</sub>- y -S-; G es bien carbono o silicio; y Z se selecciona del grupo que consiste en R, -OR, -NR<sub>2</sub>, -CR<sub>3</sub>, -SR, -SiR<sub>3</sub>, -PR<sub>2</sub>, e hidruro, con la condición de que cuando Q es -NR-, entonces Z se selecciona del grupo que consiste en -OR, -NR<sub>2</sub>, -SR, -SiR<sub>3</sub>, -PR<sub>2</sub>; y con la condición de que Z cumple la valencia neutra para Q; y en donde cada R se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrocarbilos, hidrocarbilos inferiores, hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbilos, alquilo, alquilo inferior, alquilo sustituido, heteroalquilo, alqueno, alqueno inferior, alqueno sustituido, heteroalqueno, alquino, alquino inferior, alquino sustituido, heteroalquino, alcoxis, alcoxis inferiores, ariloxis, hidroxilos, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, tioxis, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilo, aralqueno, alcarileno, alcarileno, haluro, halogenoalquilo, halogenoalqueno, halogenoalquino, heteroalquilo, heterociclo, heteroarilo, grupos que contienen heteroátomo, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminas, aminas, cicloalquilo, acilo, aroilo, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamido, alcoxicarbonilo, ariloxicarbonilo, carbamoilo, alquil- y dialquil-carbamoilo, aciloxis, acilaminos, aroilaminos, y combinaciones de los mismos. En otra realización, R se selecciona del grupo que consiste en grupos que contienen heteroátomo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, alquilarilo C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, alcoxis C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> y ariloxis C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>. En particular, n es 1 o 2 en una realización particular.

En la fórmula (VIII), m es un número entero de 1 a 7; m es un número entero de 2 a 6 en una realización más particular; y T es un grupo puente seleccionado del grupo que consiste en alqueno C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> y grupos que contienen heteroátomo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, y grupos heterocíclicos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>; en donde cada grupo T forma puente con grupos Cp<sup>A</sup>M(Q<sub>2</sub>GZ)X<sub>n</sub> adyacentes, y está químicamente unido a los grupos Cp<sup>A</sup>; y

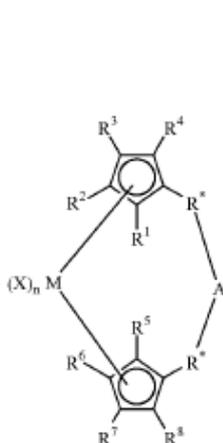
El componente catalítico metalloceno se puede describir más en particular en las estructuras (IXa-i), (IXa-ii), (IXb), (IXc), (IXd), (IXe), y (IXf):



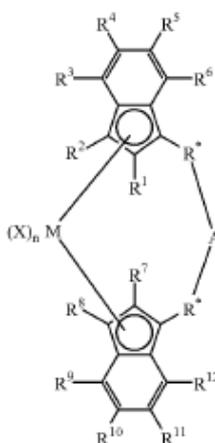
(IXa-i)



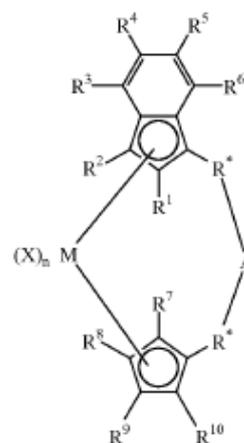
(IXa-ii)



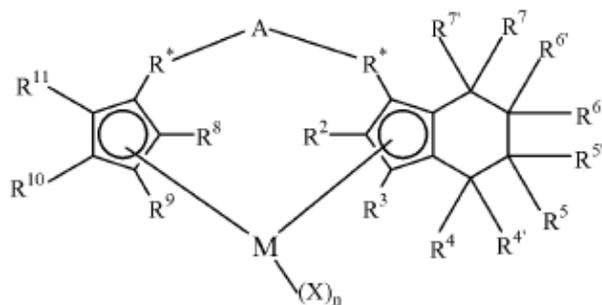
(IXb)



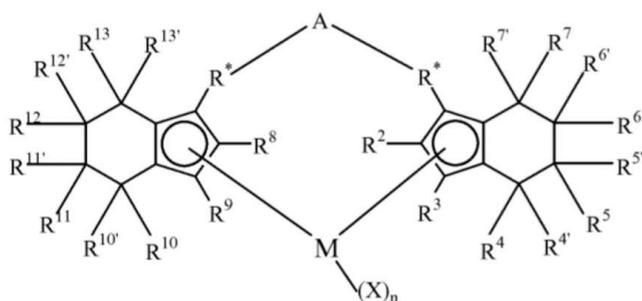
(IXc)



(IXd)



(IXe)



(IXf)

En las estructuras (IXa-i) a (IXf), M se puede seleccionar del grupo que consiste en átomos del grupo 3 al grupo 12; o se puede seleccionar del grupo 3 al grupo 10; o se puede seleccionar de átomos del grupo 3 al grupo 6; o se puede seleccionar del grupo que consiste en átomos del grupo 4; o se puede seleccionar de Zr o Hf; o puede ser Zr.

En las estructuras (IXa-i) a (IXf), Q se puede seleccionar del grupo que consiste en hidrocarbilos, hidrocarbilos inferiores, hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbilos, alquilos, alquilos inferiores, alquilos sustituidos, heteroalquilos, alquenilos, alquenilos inferiores, alquenilos sustituidos, heteroalquenilos, alquinilos, alquinilos inferiores, alquinilos sustituidos, heteroalquinilos, alcoxis, alcoxis inferiores, ariloxis, hidroxilos, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, tioxis, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alcarilos, alcarilenos, haluros, halogenoalquilos, halogenoalquenilos, halogenoalquinilos, heteroalquilos, heterociclos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomo, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxicarbonilos, ariloxicarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquil-carbamoilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos, alquilenos, arilos, arilenos, alcoxis, ariloxis, aminas, arilaminas (p. ej., piridilo), alquilaminas, fosfinas, alquifosfinas, alquilos sustituidos, arilos sustituidos, alcoxis sustituidos, ariloxis sustituidos, aminas sustituidas, alquilaminas sustituidas, fosfinas sustituidas, alquifosfinas sustituidas, carbamatos, heteroalilos, carboxilatos (los ejemplos no limitados de carbamatos y carboxilatos adecuados incluyen trimetilacetato, trimetilacetato, metilacetato, p-toluato, benzoato, dietilcarbamato y dimetilcarbamato), alquilos fluorados, arilos fluorados, y alquilcarboxilatos fluorados; en donde los grupos saturados que definen Q pueden comprender de 1 a 20 átomos de carbono; y en donde los grupos aromáticos pueden comprender de 5 a 20 átomos de carbono.

En las estructuras (IXa-ii) a (IXf), cada R\* se puede seleccionar independientemente del grupo que consiste en alquilos divalentes, alquilos inferiores divalentes, alquilos sustituidos divalentes, heteroalquilos divalentes, alquenilos divalentes, alquenilos inferiores divalentes, alquenilos sustituidos divalentes, heteroalquenilos divalentes, alquinilos divalentes, alquinilos inferiores divalentes, alquinilos sustituidos divalentes, heteroalquinilos divalentes, alcoxis divalentes, alcoxis inferiores divalentes, ariloxis divalentes, alquiltios divalentes, alquiltios inferiores divalentes, ariltios divalentes, arilos divalentes, arilos sustituidos divalentes, heteroarilos divalentes, aralquilos divalentes, aralquilenos divalentes, alcarilos divalentes, alcarilenos divalentes, halogenoalquilos divalentes, haloalquenilos divalentes, halogenoalquinilos divalentes, heteroalquilos divalentes, heterociclos divalentes, heteroarilos divalentes, grupos que contienen heteroátomo divalentes, hidrocarbilos divalentes, hidrocarbilos inferiores divalentes, hidrocarbilos sustituidos divalentes, heterohidrocarbilos divalentes, sililos divalentes, borilos divalentes, fosfinos divalentes, fosfinas divalentes, aminos divalentes, aminas divalentes, éteres divalentes, y tioéteres divalentes. En algunas realizaciones, cada R\* se puede seleccionar independientemente de hidrocarbilenos e hidrocarbilenos que contienen heteroátomo divalentes; o se pueden seleccionar de alquilenos, alquilenos sustituidos e hidrocarbilenos que contienen heteroátomo; o se pueden seleccionar de alquilenos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, alquilenos sustituidos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, e hidrocarbilenos que contienen heteroátomo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>; o se pueden seleccionar de alquilenos C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>. En algunas realizaciones de (IXb) a (IXf) ambos grupos R\* son iguales.

En las estructuras (IXa-i) a (IXf), A es como se ha descrito antes para (A) en la estructura (VI). En algunas



compuestos y componentes que facilite la formación de un compuesto de metal de transición que contiene una olefina coordinada adyacente e hidruro o hidrocarbilo.

5 Cuando el compuesto de metal de transición contiene, por ejemplo, al menos un ligando hidruro o hidrocarbilo, la activación se puede lograr por eliminación de ligando o ligandos aniónicos o neutros formales, de afinidad de unión mayor que el monómero insaturado. Este proceso de eliminación, llamado también abstracción, puede tener una cinética que es de primer orden o no de primer orden con respecto al activador. Los activadores que eliminan ligandos aniónicos se denominan activadores ionizantes. Alternativamente, los activadores que eliminan ligandos neutros se denominan activadores no ionizantes. Los ejemplos de activadores pueden incluir ácidos de Lewis fuertes que pueden tener la función de un activador ionizante o no ionizante.

10 Cuando el compuesto de metal de transición no contiene, por ejemplo, al menos un ligando hidruro o hidrocarbilo, entonces la activación puede ser un procedimiento en una etapa o múltiples etapas. Una etapa en este procedimiento puede incluir la coordinación de un grupo hidruro o hidrocarbilo al compuesto de metal. Una etapa de activación separada puede incluir la eliminación de ligandos aniónicos o neutros de afinidad de unión mayor que el monómero insaturado. Estas etapas de activación pueden ocurrir, por ejemplo, en presencia de una olefina y ocurren en serie o en paralelo. Es posible más de una secuencia de etapas de activación para lograr la activación. El activador puede actuar también para coordinar un hidruro o grupo hidrocarbilo al compuesto de metal de transición. Cuando el compuesto de metal de transición no contiene al menos un ligando hidruro o hidrocarbilo, pero contiene al menos un ligando con grupo funcional, la activación se puede realizar por sustitución del grupo funcional con hidruro, grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido. Esta sustitución se puede realizar con reactivos hidruro o alquilo adecuados de elementos del grupo 1, 2, 12, 13, como se conoce en la técnica. Para lograr la activación, puede ser necesario eliminar ligandos aniónicos o neutros de afinidad de unión mayor que el monómero insaturado.

En algunas realizaciones, el activador también puede actuar para coordinar un hidruro o grupo hidrocarbilo al compuesto de metal de transición. Si el compuesto de metal de transición no contiene ligandos aniónicos, entonces se puede coordinar un hidruro, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido a un metal usando reactivos de transferencia de alquilo o protón electrófilos representados por  $H+(LB)nA-$ ,  $(R)+(LB)nA-$ . R puede ser un hidrocarbilo o un hidrocarbilo sustituido; LB es una base de Lewis, y en donde  $n = 0, 1$  o  $2$ . Los ejemplos no limitantes de bases de Lewis son éter dietílico, éter dimetílico, etanol, metanol, agua, acetonitrilo, N,N-dimetilanilina. A- es un anión, en una realización, un hidrocarburo sustituido, un grupo funcional, o un anión no coordinante. Los ejemplos no limitantes de A- pueden incluir haluros, carboxilatos, fosfatos, sulfatos, sulfonatos, boratos, aluminatos, alcóxidos, tioalcóxidos, hidrocarburos sustituidos aniónicos, complejos metálicos aniónicos, y similares.

Ejemplos adicionales de activadores adecuados incluyen los descritos en el documento WO 98/07515, tales como tris(2,2',2"-nonafluorobifenil)fluoroaluminato. También están contempladas combinaciones de activadores, por ejemplo, se pueden usar alumoxanos y activadores ionizantes en combinación como se describe en las siguientes referencias, EP-B1 0573120, WO 94/07928, WO 95/14044 y patentes de EE.UU. N° 5.153.157 y 5.453.410. El documento WO 98/09996 describe la activación de compuestos catalíticos metalocenos con percloratos, peryodatos y yodatos incluyendo sus hidratos. Los documentos WO 98/30602 y WO 98/30603 describen el uso de (2,2'-bisfenil-ditrimetilsilicato) de litio.4THF como un activador para un compuesto catalítico metaloceno. El documento WO 99/18135 describe el uso de activadores de organoboro.aluminio. El documento EP-B1-0781299 describe el uso de una sal de sililio en combinación con un anión compatible no coordinante. El documento WO 2007/024773 sugiere el uso de activador-soportes que puede comprender un óxido sólido tratado químicamente, mineral arcilla, mineral silicato, o cualquier combinación de los mismos. Además, también están contemplados métodos de activación tales como el uso de radiación (véase, p. ej., el documento EP-B1-0615981), oxidación electroquímica, y similares, como métodos activadores para los fines de convertir el compuesto catalítico metaloceno o precursor neutro en un catión metaloceno capaz de polimerizar olefinas. Otros activadores o métodos para la activación de un compuesto catalítico metaloceno se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. N° 5.849.852, 5.859.653 y 5.869.723 y PCT WO 98/32775.

Se pueden usar activadores alumoxanos como un activador en la composición de catalizadores de la invención. Los alumoxanos en general son compuestos oligómeros que contienen subunidades  $-Al(R)-O-$ , donde R es un grupo alquilo. Los ejemplos de alumoxanos incluyen metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado (MMAO), etilalumoxano e isobutilalumoxano. Los alquilalumoxanos y alquilalumoxanos modificados son adecuados como activadores de catalizadores, en particular cuando el ligando que se puede abstraer es un haluro. También se pueden usar mezclas de diferentes alumoxanos y alumoxanos modificados. Los alumoxanos se describen además, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. N° 4.665.208, 4.952.540, 5.041.584, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031 y EP 0561476 A1, EP 0279586 B1, EP 0516476 A, EP 0594218 A1, y WO 94/10180.

Cuando el activador es un alumoxano (modificado o sin modificar), algunas realizaciones seleccionan la cantidad máxima de activador con un exceso molar de 5000 veces de Al/M frente al precursor de catalizador (por sitio catalítico del metal). La relación mínima de activador a precursor de catalizador es una relación molar 1:1, por ejemplo.

Los alumoxanos se pueden producir por la hidrólisis del respectivo compuesto de trialkilaluminio. A modo de ejemplo, el MMAO se puede producir por la hidrólisis de trimetilaluminio y un trialkilaluminio superior tal como triisobutilaluminio. Los MMAO en general son más solubles en disolventes alifáticos y más estables durante el almacenamiento. Hay una variedad de métodos para preparar alumoxano y alumoxanos modificados, de los cuales se describen ejemplos no limitantes, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. N° 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031, 5.391.793, 5.391.529, 5.693.838, 5.731.253, 5.731.451, 5.744.656, 5.847.177, 5.854.166, 5.856.256 and 5.939.346 y publicaciones europeas EP-A-0561476, EP-B1-0279586, EP-A-0594-218 y EP-B1-0586665, WO 94/10180 y WO 99/15534. En algunas realizaciones, se puede usar un metilalumoxano visualmente transparente. Un alumoxano turbio o gelificado se puede filtrar para producir una disolución transparente o el alumoxano transparente se puede decantar de la disolución turbia. Otro alumoxano es un cocatalizador de metilalumoxano (MMAO) modificado de tipo 3A (disponible en el mercado en Akzo Chemicals, Inc. con el nombre comercial Metilalumoxano modificado tipo 3A, descrito en la patente de EE.UU. N° 5.041.584).

También se puede usar un activador ionizante o estequiométrico, neutro o iónico, tal como tetrakis(pentafluorofenil)boro de tri(n-butil)amonio, un precursor metaloide de trisperfluorofenilboro o un precursor metaloide de trisperfluoronaftilboro, aniones heteroborano polihalogenados (véase, por ejemplo, el documento WO 98/43983), ácido bórico (véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 5.942.459) o una combinación de los mismos. También está dentro del alcance de esta descripción el uso de activadores neutros o iónicos solos o en combinación con activadores alumoxano o alumoxano modificado.

Los ejemplos de activadores estequiométricos neutros pueden incluir boro, telurio, aluminio, galio e indio trisustituidos o mezclas de los mismos. Los tres grupos sustituyentes se puede seleccionar cada uno independientemente del grupo de alquilos, alquenos, halógeno, alquilos sustituidos, arilos, arilhaluros, alcoxi y haluros. En realizaciones, los tres grupos sustituyentes se pueden seleccionar independientemente del grupo de halógeno, compuestos moNo. o arilos multicíclicos (incluyendo sustituidos con halógeno), alquenos y alquenos y mezclas de los mismos; en una clase de realizaciones son grupos alqueno que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, grupos alcoxi que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, y grupos arilo que tienen de 3 a 20 átomos de carbono (incluyendo arilos sustituidos). Alternativamente, los tres grupos son alquilos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, naftilo o mezclas de los mismos. En otras realizaciones, los tres grupos están halogenados, en una realización grupos arilo, fluorados. En otras realizaciones ilustrativas más, el activador estequiométrico neutro es trisperfluorofenil-boro o trisperfluoronaftil-boro.

Los compuestos activadores estequiométricos iónicos pueden contener un protón activo, o algún otro catión asociado con, pero no coordinado, o solo coordinado débilmente al ion restante del compuesto ionizante. Dichos compuestos y similares se describen, por ejemplo, en las publicaciones europeas EP-A-0570982, EP-A-0520732, EP-A-0495375, EP-B1-0500944, EP-A-0277003 y EP-A-0277004, y patentes de EE.UU. N° 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197, 5.241.025, 5.384.299 y 5.502.124 y solicitud de patente de EE.UU. N° de serie 08/285.380, presentada el 3 de agosto, 1994.

#### Composiciones de catalizadores soportadas

Las composiciones de catalizadores pueden comprender además un soporte. Por ejemplo, cada componente de la composición de catalizadores puede estar soportado sobre un soporte. Se puede usar el secado por atomización para la combinación de los componentes catalíticos con uno o más soportes. El secado por atomización de la composición de catalizadores puede dar como resultado composiciones de catalizadores que tienen una mayor productividad del catalizador comparadas con otras técnicas de preparación de catalizadores.

Como se usa en la presente memoria, el término "soportado" se refiere a uno o más compuestos que se depositan sobre, se ponen en contacto con, se vaporizan con, se adsorben o absorben en o sobre, un soporte o vehículo. Los términos "soporte" y "vehículo", para los fines de esta memoria descriptiva, se usan de forma intercambiable y son cualquier material de soporte, tal como un material de soporte poroso, incluyendo materiales de soporte inorgánicos u orgánicos.

Los ejemplos no limitantes de soportes adecuados incluyen compuestos que comprenden óxidos y cloruros de elementos del grupo 2, 3, 4, 5, 13 y 14. Los soportes adecuados pueden incluir, por ejemplo, sílice, magnesia, titanía, zirconia, montmorillonita, filosilicato, alúmina, sílice-alúmina, sílice-cromo, sílice-titanía, cloruro de magnesio, grafito, magnesia, titanía, zirconia, montmorillonita, filosilicato y similares. También pueden ser adecuadas combinaciones de soportes, que incluyen, por ejemplo, sílice-cromo, sílice-alúmina, sílice-titanía, y similares. En una realización, la sílice pirolizada es un soporte adecuado.

El soporte puede tener un tamaño de partículas medio en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ , o de aproximadamente 1 a aproximadamente 40  $\mu\text{m}$ , o de aproximadamente 5 a aproximadamente 40  $\mu\text{m}$ .

El soporte, tal como un óxido inorgánico, puede tener una superficie específica en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 700  $\text{m}^2/\text{g}$ , un volumen de poros en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0  $\text{cc/g}$ , y un tamaño de partículas medio en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 500  $\mu\text{m}$ . En

5 algunas realizaciones, el soporte puede tener una superficie específica en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poros de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,5 cc/g, y un tamaño de partículas medio de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 µm. En algunas realizaciones, el soporte puede tener una superficie específica en el intervalo de de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poros de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3,0 cc/g, y un tamaño de partículas medio de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 µm. En algunas realizaciones, el tamaño de poros medio del soporte puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 µm. En algunas realizaciones, el tamaño de poros medio del soporte puede estar en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 1000 Å, o de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 Å, o de aproximadamente 75 a aproximadamente 350 Å.

10 Los componentes catalíticos pueden estar soportados en el mismo soporte o soportes separados junto con un activador, o el activador se puede usar en una forma no soportada, o se puede depositar sobre un soporte diferente de los componentes catalizadores soportados, o cualquier combinación de los mismos.

15 Como se ha descrito previamente, se puede usar el secado por atomización para combinar los componentes catalizadores con el uno o más soportes. El secado por atomización de una composición de catalizadores puede dar como resultado composiciones de catalizadores que tienen mayor productividad del catalizador comparadas con otras técnicas para la preparación de catalizadores. Se describen técnicas de ejemplo para el secado por atomización de una composición de catalizadores, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. N° 5.648.310; 5.674.795; y 5.672.669, y EP0668295 B1.

20 Los componentes catalizadores y/o activador(es) se pueden combinar con un material de soporte en partículas y después secar por atomización, por ejemplo, para formar un polvo fluido. A modo de ejemplo, los componentes catalíticos y opcionalmente el o los activadores se pueden poner en solución, dejándolos reaccionar, después añadir un material de carga, tal como sílice o Carbosil™, y después forzando la solución a alta presión a través de una boquilla. La solución se puede atomizar sobre una superficie o atomizar de modo que las gotitas se secan en el aire. En algunas realizaciones, el material de carga (tal como sílice) se puede dispersar en tolueno, después agitar en la solución de activador y después agitar en los componentes catalíticos. Las concentraciones de la suspensión típicas son aproximadamente 5-8% en peso, por ejemplo. Esta formulación se puede asentar como una suspensión durante tanto tiempo como 30 minutos, con agitación suave o agitación manual para mantenerla como una suspensión antes del secado por atomización. En algunas realizaciones, la constitución del material de secado puede ser aproximadamente 40-50% en peso de activador (p. ej., alumoxano), aproximadamente 50-60% de material de carga (p. ej., SiO<sub>2</sub>), y aproximadamente 2% en peso de componentes catalíticos.

25 En algunas realizaciones, los componentes catalíticos se pueden añadir juntos en la relación deseada en la última etapa. En algunas realizaciones, son posibles procedimientos más complejos, tales como la adición de un primer componente catalítico al activador/material de carga durante un tiempo de reacción especificado, seguido de la adición de un segundo componente catalítico, mezclado durante otro tiempo de reacción especificado, después de lo cual la mezcla se co-atomiza. Por ejemplo, puede estar presente un aditivo tal como el 1-hexeno (p. ej., aproximadamente 10% en volumen) en la mezcla de activador/carga antes de la adición del primer componente catalítico.

35 En algunas realizaciones, un componente catalítico metaloceno se puede combinar con una composición de catalizadores secada por atomización y después introducir en un reactor.

40 En algunas realizaciones, se pueden añadir aglutinantes a la mezcla. Por ejemplo, los aglutinantes se pueden añadir como un medio para mejorar la morfología de las partículas, es decir, estrechar la distribución de tamaños de partículas, disminuir la porosidad de las partículas y permitir una cantidad reducida de alumoxano, que está actuando como el aglutinante.

#### Procedimientos de polimerización

45 Las realizaciones de los procedimientos de polimerización pueden incluir la polimerización de olefinas en presencia de una composición de catalizadores secada por atomización que comprende un componente catalítico de complejo de metal de transición. La polimerización puede ocurrir en presencia de una composición de catalizadores mixta secada por atomización que comprende un componente catalítico de complejo de metal de transición y un componente catalítico no metaloceno, tal como un componente catalítico que contiene átomos del grupo 15, o se puede producir en presencia de una composición de catalizadores mixta secada por atomización que comprende un componente catalítico de complejo de metal de transición, un componente catalítico no metaloceno y un componente catalítico metaloceno.

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

55 Las composiciones de catalizadores secadas por atomización descritas antes son adecuadas para usar en cualquier procedimiento de prepolimerización y/o polimerización a lo largo de un intervalo amplio de temperaturas y presiones. Las temperaturas, por ejemplo, pueden estar en el intervalo de aproximadamente 60°C a aproximadamente 280°C, o

de aproximadamente 50°C a aproximadamente 200°C; o de aproximadamente 60°C a aproximadamente 120°C, o de aproximadamente 70°C a aproximadamente 100°C, o de aproximadamente 80°C a aproximadamente 95°C.

5 El procedimiento de polimerización puede ser un procedimiento de polimerización en solución, alta presión, en suspensión o fase gaseosa de uno o más monómeros olefínicos que tienen de 2 a 30 átomos de carbono, alternativamente de 2 a 12 átomos de carbono, o alternativamente de 2 a 8 átomos de carbono. Por ejemplo, la polimerización puede ser de dos o más olefinas o comonómeros tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, o similares.

10 Los ejemplos no limitantes de otras olefinas útiles en el procedimiento de polimerización incluyen monómeros etilénicamente insaturados, diolefinas que tienen de 4 a 18 átomos de carbono, dienos conjugados o no conjugados, polienos, monómeros vinílicos y olefinas cíclicas. Los ejemplos no limitantes de monómeros útiles incluyen, pero no se limitan a norborneno, norbornadieno, isobutileno, isopreno, vinilbenzociclobutano, estirenos, estireno sustituido con alquilo, etiliden-norborneno, dicitropentadieno y ciclopenteno.

15 El procedimiento de polimerización puede producir un copolímero de etileno, donde el etileno y un comonómero que tienen al menos una alfa-olefina que tiene de 4 a 15 átomos de carbono, o de 4 a 12 átomos de carbono, o de 4 a 8 átomos de carbono, se polimeriza en un procedimiento en fase gaseosa.

En algunas realizaciones, el etileno o propileno se pueden polimerizar con al menos dos comonómeros diferentes, opcionalmente uno de los cuales puede ser un dieno, para formar un terpolímero.

20 El procedimiento de polimerización puede incluir un procedimiento de polimerización en fase gaseosa, en el que se puede usar un ciclo continuo, donde en una parte del ciclo de un sistema reactor, una corriente de gas en circulación, conocida como corriente de recirculación o medio de fluidización, se calienta en el reactor por el calor de la polimerización. Este calor puede ser eliminado de la composición de recirculación en otra parte del ciclo mediante un sistema de enfriamiento externo al reactor. En general, en un procedimiento de lecho fluidificado gaseoso para producir polímeros, una corriente gaseosa que contiene uno o más monómeros se puede circular de forma continua a través de un lecho fluidificado en presencia de un catalizador en condiciones reactivas. La corriente gaseosa se puede retirar del lecho fluidificado y recircular de nuevo al reactor. Simultáneamente, el producto polímero se puede retirar del reactor y añadir monómero de nueva aportación para sustituir el monómero polimerizado. Se describen procedimientos de polimerización en fase gaseosa con más detalle, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. N° 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.317.036, 5.352.749, 5.405.922, 5.436.304, 5.453.471, 5.462.999, 5.616.661, y 5.668.228.

30 La presión del reactor en un procedimiento en fase gaseosa puede variar, por ejemplo, de aproximadamente presión atmosférica a aproximadamente 4137 kPa (600 psig), o de aproximadamente 690 kPa (100 psig) a aproximadamente 3448 kPa (500 psig), o de aproximadamente 1379 kPa (200 psig) a aproximadamente 2759 kPa (400 psig), o de aproximadamente 1724 kPa (250 psig) a aproximadamente 2414 kPa (350 psig).

35 La temperatura del reactor en un procedimiento en fase gaseosa puede variar, por ejemplo, de aproximadamente 30°C a aproximadamente 120°C, o de aproximadamente 60°C a aproximadamente 115°C, o de aproximadamente 70°C a aproximadamente 110°C, o de aproximadamente 70°C a aproximadamente 95°C.

Ejemplos adicionales de procedimientos en fase gaseosa que se pueden usar incluyen los descritos en las patentes de EE.UU. N° 5.627.242, 5.665.818 y 5.677.375, y publicaciones europeas EP-A-0794200, EP-A-0802202, EP-A2 0891990, y EP-B-634421.

40 Las realizaciones del procedimiento de polimerización pueden incluir un procedimiento de polimerización en suspensión. En el procedimiento de polimerización en suspensión, las presiones pueden estar en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 atmósferas y las temperaturas pueden estar en el intervalo de aproximadamente 0°C a aproximadamente 120°C. En una polimerización en suspensión, se puede formar una suspensión de polímero sólido en partículas en un medio diluyente de polimerización líquido al que se le añade etileno y comonómeros y a menudo hidrógeno junto con catalizador. La suspensión que incluye diluyente se puede retirar de forma intermitente o continua del reactor donde los componentes volátiles se separan del polímero y recirculan, opcionalmente después de una destilación, al reactor. El diluyente líquido usado en el medio de polimerización típicamente puede ser un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, preferiblemente un alcano ramificado. El medio usado debe ser un líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando se usa un medio de propano el procedimiento debe realizarse, por ejemplo, por encima de la temperatura y presión críticas del diluyente de reacción. En algunas realizaciones, se usa un medio de hexano o isobutano.

Aditivos de continuidad/Agentes de control estático

55 En procedimientos descritos en la presente memoria, también puede ser conveniente usar adicionalmente uno o más agentes de control estático o aditivos de continuidad para ayudar a regular los niveles estáticos en el reactor. Para los fines de la presente invención, las expresiones "agentes de control estático" y "aditivos de continuidad" se usan de forma intercambiable. Como se usa en la presente memoria, un agente de control estático es una composición química que, cuando se introduce en un reactor de lecho fluidizado, puede influir o dirigir la carga

estática (de forma negativa, positiva o a cero) en el lecho fluidizado. El agente de control estático específico puede depender de la naturaleza de la carga estática, y la elección del agente de control estático puede variar dependiendo del polímero que se está produciendo y el catalizador que se está usando. Por ejemplo, se describe el uso de agentes de control estático en la patente europea N° 0229368 y patente de EE.UU. N° 5.283.278 y referencias citadas en las mismas.

El agente de control estático usado se puede seleccionar por su capacidad para recibir la carga estática en el lecho fluidizado sin afectar de forma adversa a la productividad. Los agentes de control estático pueden incluir también estearato de aluminio, diestearato de aluminio, aminas etoxiladas, poliéteres, poliéteres rematados en el extremo con amina, y composiciones antiestáticas, tales como las proporcionadas por Innospec Inc. con el nombre comercial OCTASTAT. Por ejemplo, OCTASTAT 2000 es una mezcla de un copolímero de polisulfona, una poliamina polimérica y ácido sulfónico soluble en aceite.

Otros agentes de control estático útiles incluyen los descritos, por ejemplo, en el documento WO 01/4432, citados bajo el encabezamiento Sal de metal de carboxilato. En algunas realizaciones, se puede combinar una sal de metal de carboxilato con un agente de control que contiene amina (p. ej., una sal de metal de carboxilato con cualquier miembro de la familia que pertenezca a la familia de productos KEMAMINE (disponible en Crompton Corporation) o ATMER (disponible en ICI Americas Inc.). Adicionalmente, la sal de metal de carboxilato también se puede combinar con un agente de control estático poliéter o poliéter rematado en el extremo con amina. Se describen otros agentes de control estático en el documento US 2008/0045663, por ejemplo.

El agente de control estático añadido al reactor puede ser una combinación de dos o más de los agentes de control estático citados antes. El o los agentes de control estático se pueden añadir al reactor en forma de una solución o una suspensión, y se pueden añadir al reactor como una corriente de alimentación individual o se pueden combinar con otras alimentaciones antes de la adición al reactor. Por ejemplo, el agente de control estático se puede combinar con el catalizador o suspensión de catalizador antes de alimentar la mezcla de agente de control estático-catalizador combinada al reactor.

El agente de control estático se puede añadir al reactor en una cantidad en el intervalo de 0,05 a 200 ppm, o de 2 a 100 ppm, o de 4 a 50 ppm, basado en el peso de todas las alimentaciones al reactor, excluyendo la recirculación.

#### Productos poliméricos

Los polímeros producidos por los procedimientos de polimerización descritos en la presente memoria se pueden usar en una amplia variedad de productos y aplicaciones de uso final. Los polímeros producidos en la presente memoria pueden incluir, pero no se limitan a polietileno de baja densidad lineal, polietilenos de baja densidad y polietilenos de alta densidad.

Los polímeros, incluyendo polímeros basados en etileno y propileno, pueden tener una densidad en el intervalo de aproximadamente 0,86 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,97 g/cm<sup>3</sup> o en el intervalo de aproximadamente 0,88 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,965 g/cm<sup>3</sup> o en el intervalo de aproximadamente 0,900 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,96 g/cm<sup>3</sup>.

Los polímeros pueden tener una distribución de pesos moleculares, un peso molecular medio ponderado a peso molecular medio numérico ( $M_w/M_n$ ), por ejemplo, de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 25, o de aproximadamente 2 a aproximadamente 20, o de aproximadamente 2,2 a 15.

Los polímeros pueden tener un índice de fluidez (MI) o ( $I_2$ ) en el intervalo de 0,01 dg/min a 1000 dg/min, o de aproximadamente 0,01 dg/min a aproximadamente 100 dg/min, o de aproximadamente 0,1 dg/min a aproximadamente 100 dg/min.

Los polímeros pueden tener una relación de índices de fluidez ( $I_{21}/I_2$ ) de 5 a 300, o de aproximadamente 10 a 250, o de 15 a 200, o de 20 a 180.

Los polímeros se pueden mezclar y/o coextruir con cualquier otro polímero. Los ejemplos no limitantes de otros polímeros incluyen polietilenos de baja densidad lineales producidos por catálisis convencional y/o de un solo sitio, elastómeros, plastómeros, polietileno de baja densidad a alta presión, polietilenos de alta densidad, polipropilenos y similares.

Los polímeros producidos por los procedimientos descritos en la presente memoria y mezclas de los mismos son útiles en operaciones de conformado tales como extrusión y coextrusión de película, tubería, lámina y fibra, así como moldeo por soplado, moldeo por inyección y moldeo rotatorio. Las películas incluyen películas sopladas o coladas formadas por coextrusión o por laminación útiles como película ajustable por contracción, celofán, película estirable, películas selladoras, películas orientadas, envasado de tentempiés, bolsas de alta resistencia, sacos de comestibles, envasado de alimentos horneados y congelados, envasado médico, revestimientos industriales, membranas, etc., en aplicaciones en contacto con alimento y no en contacto con alimento. Las fibras pueden incluir, pero no se limitan a operaciones de fibras de hilado por fusión, hilado en solución y soplado en fundido para usar en forma tejida y no tejida para hacer filtros, telas de pañales, prendas médicas, geotextiles, etc. Los artículos extruidos pueden incluir revestimientos de tubos, alambres y cables médicos, geomembranas y revestimientos de estanques. Los artículos

moldeados incluyen construcciones de una capa y múltiples capas en forma de botellas, depósitos, artículos huecos grandes, recipientes de alimentos rígidos y juguetes, etc.

#### Métodos de ensayo

Los valores de densidad se basan en la norma ASTM D1505.

5 El índice de fluidez (MI),  $I_2$ , se mide de acuerdo con la norma ASTM-D-1238-E (190°C, peso de 2,16 kg).

El índice de fluidez (MI5),  $I_5$ , se mide de acuerdo con la norma ASTM-D-1238-G (190°C, peso de 5 kg).

El índice de fluidez (FI),  $I_{21}$ , se mide de acuerdo con la norma ASTM-D-1238-F (190°C, peso de 21,6 kg).

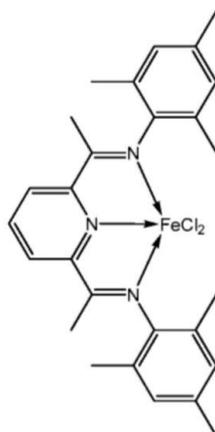
La relación de índices de fluidez (MFR5,  $I_{21}/I_5$ ) es la relación de  $I_{21}$  frente a  $I_5$  determinada por la norma ASTM D1238.

10 Las mediciones de SEC se proporcionan de acuerdo con el siguiente procedimiento, usando el instrumento Polymer Laboratories instrument; Modelo: HT-GPC-220, Columnas: Shodex, Temperatura de ejecución: 140°C, Referencia de calibración: rastreador por NIST, Disolvente: 1,2,4-Triclorobenceno.

#### Ejemplos

15 Los siguientes ejemplos se exponen para proporcionar a los expertos en la técnica una divulgación y descripción completa de cómo hacer y usar los compuestos de la invención, y no se pretende que limiten el alcance de lo que los autores de la invención consideran su invención. Todas las partes, proporciones y porcentajes están en peso salvo que se indique otra cosa. Todos los ejemplos se llevaron a cabo en entornos y disolventes exentos de oxígeno secos salvo que se indique otra cosa.

20 El componente catalítico de complejo de metal de transición usado en los siguientes ejemplos comprendía 2,6-diacetilpiridinabis(2,4,6-trimetil-fenilamina)FeCl<sub>2</sub>, que se preparó de una forma sustancialmente similar a la descrita en Small, B. L. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 4049 - 1050. El catalizador de complejo de metal de transición se denomina a lo largo de estos ejemplos TMC-1 y la estructura de TMC-1 se muestra a continuación:



#### Ejemplo 1

25 El siguiente ejemplo se refiere a procedimientos de polimerización de etileno en fase gaseosa llevados a cabo en condiciones de reactor de laboratorio en fase gaseosa. Se usó el reactor para evaluar diferentes métodos de soporte para una composición de catalizador que comprende un componente catalítico de metal de transición. La tabla 1 demuestra la productividad del catalizador para las composiciones de catalizadores que usan diferentes métodos de soporte.

30 Método de soporte A

En el método de soporte A, el componente TMC-1 se soportó sobre sílice impregnada con MAO (sílice calidad Davison 955 calcinada a 600°C) según el siguiente procedimiento: 1,00 g de sílice impregnada con MAO y 0,026 g de TMC-1 se combinaron y se suspendieron en 10 ml de tolueno. La suspensión se dejó agitar durante dos horas a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) antes de separar los componentes volátiles de la suspensión a vacío. La composición de catalizador de metal de transición soportada se recuperó en forma de un polvo fluido marrón claro con rendimiento casi cuantitativo. La composición de catalizador de metal de transición soportada recuperada se denomina a lo largo de todos los ejemplos TMC-A.

35

## Método de soporte B

En el método de soporte B, se usó un procedimiento de secado por atomización para producir una composición de catalizador soportada. Un ejemplo de un procedimiento típico usado es como sigue: se preparó una suspensión combinando 5,6 kg (12,3 lb) de una solución de MAO al 10% en peso en tolueno, 0,78 kg (1,7 lb) de una carga de sílice pirolizada y 8,28 kg (18 lb) de tolueno. La suspensión se mezcló durante una hora a 40°C antes de la adición de 35,7 g de TMC-1 a la mezcla y una hora adicional de mezclado a 40°C. Después la suspensión anterior se secó por atomización usando un secador por atomización de escala piloto. La suspensión se alimentó al secador por atomización a una velocidad de alimentación de 5,58 kg por hora (85,5 libras por hora). La velocidad del atomizador se mantuvo al 90%. La temperatura de salida en el condensador se mantuvo a aproximadamente 80°C. Las partículas secadas por atomización tenían una carga de hierro de 0,0406 mmol/g, una carga de Al de 5,99 mmol/g, y una relación de Al/M de 148:1. La composición de catalizador secada por atomización se denomina a lo largo de los ejemplos TMC-B.

## Polimerización de etileno en un reactor en fase gaseosa a escala de laboratorio

Las composiciones de catalizadores soportadas descritas antes se usaron en reacciones de polimerización de etileno llevadas a cabo en un reactor de polimerización en fase gaseosa a escala de laboratorio. El reactor en fase gaseosa usado es un autoclave de acero inoxidable de 1,65 litros, equipado con un agitador mecánico de velocidad variable. Para el mezclado máximo, el reactor normalmente se hace funcionar en un ángulo de 45 grados respecto a su posición vertical durante la polimerización. En un experimento de HDPE estándar, el reactor se cargó primero con 400 g de NaCl y se secó por calentamiento a 95°C con una corriente de nitrógeno durante una hora. Después de cocción del reactor, la temperatura se disminuye a aproximadamente 60°C para introducir 5 g de SMAO (metilaluminoxano soportado en sílice) como un depurador con ayuda de presión de nitrógeno. Después de añadir SMAO, el reactor se selló y los componentes se agitaron suavemente. Después el reactor se cargó con las cantidades deseadas de hidrógeno y 1-hexeno, si se añadía. Después el reactor se presuriza con etileno ((1103-1586 kPa) 160-230 psig). Una vez que el sistema alcanza un estado estacionario, el catalizador se carga en el reactor usando una bomba de acero inoxidable para iniciar la polimerización. Después, la temperatura del reactor se lleva a la temperatura especificada (100°C) y se mantiene a esta temperatura durante el experimento. La polimerización se lleva a cabo típicamente durante 60 minutos y durante este tiempo la presión de hidrógeno, relación C<sub>6</sub>/C<sub>2</sub> y etileno se mantienen constantes. Al final del tiempo del experimento de 60 minutos, el reactor se enfría, se purga y se abre. Después la mezcla resultante se lava con agua, metanol y se seca. La tabla 1 proporciona una visión general de las condiciones del procedimiento y las productividades de los catalizadores para las reacciones de polimerización con las composiciones de catalizadores soportadas de este ejemplo. Como se puede ver en la tabla 1, el uso del método de soporte A da una composición del catalizador de complejo de metal de transición activado con productividades solo moderadas (<2.000 g/g). Sorprendentemente, el uso del método de soporte B (secado por atomización) da un componente catalítico de complejo de metal de transición activado con más del doble de productividad que los métodos de soporte A.

Tabla 1

Experimento n°	Precatalizador	Método de soporte	T(°C)	H <sub>2</sub> (ppm)	Productividad del catalizador (g PE/g de catalizador)
1 (comparativo)	TMC-1	A	100	3000	1980
2 (comparativo)	TMC-1	A	85	3000	1640
3	TMC-1	B	100	3000	4564

## Ejemplo 2

Se llevaron a cabo procedimientos de polimerización en fase gaseosa adicionales en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa a escala de laboratorio para evaluar mejor el uso de las composiciones de catalizadores secadas por atomización que comprenden un componente catalítico de complejo de metal de transición. La tabla 2 a continuación muestra la productividad del catalizador para la composición de catalizador secada por atomización que comprende el componente catalítico de complejo de metal de transición en comparación con una composición de catalizador comparativa.

## Composiciones de catalizadores

En este ejemplo, el complejo de metal de transición secado por atomización TMC-B se comparó con una composición de catalizador comparativa. La composición de catalizador comparativa (CCC-1) era un catalizador bimetálico que está compuesto de dicloruro de (tetrametilciclopentadieno)(*n*-propilciclopentadieno)circonio y bis(2-pentametilfenilamido)etil)amina-circonio-dibencil, soportados sobre sílice pirolizada con metilalumoxano. Los

métodos para preparar CCC-1 se describen, por ejemplo, en la patente de EE.UU. nº 6.271.325.

#### Polimerización de etileno en un reactor en fase gaseosa a escala piloto

Las composiciones de catalizadores de este ejemplo se usaron en reacciones de polimerización llevadas a cabo en un reactor continuo de lecho fluidizado en fase gaseosa a escala piloto de 0,35 metros de diámetro interno y 2,3 metros de altura del lecho. Cada experimento se llevó a cabo usando el mismo reactor continuo fluidizado en fase gaseosa. El lecho fluidizado está compuesto de gránulos de polímero. Las corrientes de alimentación gaseosas de etileno e hidrógeno junto con el comonomero líquido se mezclaron entre sí en una disposición de mezcla en T y se introdujeron bajo el lecho del reactor en la tubería de gas de recirculación. Se usó 1-hexeno como comonomero. Los caudales individuales de etileno, hidrógeno y comonomero se controlaron para mantener objetivos de composición fijados. Se controló la concentración de etileno para mantener una presión parcial de etileno constante. Se controló el hidrógeno para mantener una relación molar de hidrógeno a etileno constante. La concentración de todos los gases se midió mediante un cromatógrafo de gases en línea, para asegurar la composición relativamente constante en la corriente de gas de recirculación.

Las composiciones de catalizadores (TMC-B y CCC-1) se inyectaron directamente en el reactor en forma de una suspensión en aceite mineral purificado y la velocidad de alimentación de los catalizadores en suspensión se ajustó para mantener una velocidad de producción constante del polímero. Para CCC-1, se añadió un ajuste del precatalizador (tetrametilciclopentadieno)(*n*-propilciclopentadieno)-circonio-dimetilo a la corriente de alimentación del catalizador antes de su inyección en el reactor para ajustar las propiedades del producto objetivo. Se inyectó un aditivo de continuidad (una mezcla de diestearato de aluminio y un compuesto de tipo amina etoxilada) directamente en el lecho fluidizado independientemente de la composición de catalizadores usando nitrógeno purificado como vehículo. La velocidad de la alimentación del aditivo de continuidad se ajustó para mantener una relación de aditivo de continuidad a producto constante.

El lecho de reacción de las partículas de polímero en crecimiento se mantuvo en un estado fluidizado por el flujo continuo de la alimentación de reposición y gas de recirculación a través de la zona de reacción. Se usó una velocidad de gas superficial de 0,55-0,64 m/s (1,8-2,1 pies/s) para lograr esto. El reactor trabajaba a una presión total de aproximadamente 2413,17 kPa (350 psig). Para mantener una temperatura del reactor constante, la temperatura del gas de recirculación se ajustó continuamente hacia arriba o hacia abajo para acomodar cualquier cambio en la velocidad de generación de calor debido a la polimerización.

El lecho fluidizado se mantuvo a una altura constante extrayendo una parte del lecho a una velocidad igual a la velocidad de formación del producto en partículas. El producto se retiró de forma semicontinua mediante una serie de válvulas a una cámara de volumen fijo, que se purgó simultáneamente de vuelta al reactor. Esto permite una alta eficacia de separación del producto, mientras que al mismo tiempo una gran parte de los gases sin reaccionar se recirculan de vuelta al reactor. Este producto se purgó para separar los hidrocarburos arrastrados y se trató con una corriente pequeña de nitrógeno humidificado para desactivar cualquier cantidad en trazas de catalizador residual.

La tabla 2 proporciona una vista general breve de las condiciones del procedimiento, propiedades de la resina y productividades de los catalizadores para las reacciones de polimerización.

Tabla 2

Ejemplo	2a (comparativo)	2b	2c (comparativo)	2d
Catalizador	CCC-1	TMC-B	CCC-1	TMC-B
Presión parcial de C <sub>2</sub> (kPa (psi))	1517 (220)	1517 (220)	1517 (220)	1517 (220)
Temperatura del reactor (°C)	105	105	95	95
Relación H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> (mol/mol)	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015
Relación C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> (mol/mol)	0,0052	0,0065	0,0050	0,0065
Tiempo de permanencia (h)	2,9	3,2	3,2	3,2
Aditivo de continuidad (ppm <sup>l</sup> )	41	44	43	44
I <sub>5</sub> (dg/min)	0,20	1,13	0,16	0,28
I <sub>21</sub> (dg/min)	6,5	15,6	6,0	4,7
I <sub>21</sub> /I <sub>5</sub>	32,4	13,8	36,7	16,4

Ejemplo	2a (comparativo)	2b	2c (comparativo)	2d
M <sub>w</sub> (kDa)	319,2	171,0	321,4	266,0
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	15,3	7,8	15,0	10,4
Densidad (g/cc)	0,949	0,960	0,949	0,959
Productividad del catalizador Balance de materia (g PE/g de catalizador)	7724	8896	8090	12243

<sup>1</sup>Partes por millón basado en la velocidad de producción

5 Como se ilustra en la tabla 2, se observó una productividad del catalizador ligeramente mayor para el TMC-B comparado con el CCC-1 a la temperatura del reactor de 105°C. Sorprendentemente, la disminución de la temperatura del reactor a 95°C proporcionó un aumento de aproximadamente 65% de la productividad (12.243 g/g frente a 7.724 g/g para el ej. 2a y 8.896 g/g para el ej. 2b) para el TMC-B. Aún más, como se muestra en la figura 1, el TMC-B proporcionó una resina de polietileno con peso molecular sustancialmente mayor en general y una distribución de pesos moleculares más ancha a la menor temperatura del reactor.

10 Además, las figuras 2 y 3 muestran las superposiciones de los GPC de las resinas producidas en este ejemplo a temperaturas del reactor de 105°C y 95°C, respectivamente. A 105°C, la distribución de pesos moleculares del polímero hecho con el TMC-B se solapa principalmente con los regímenes de pesos moleculares bajo y medio del polímero hecho con CCC-1 (ejemplo 2a), mientras que a 95°C la anchura de la distribución de pesos moleculares del polímero con TMC-B abarca la mayoría de las distribuciones de pesos moleculares bimodales del ejemplo comparativo 2C.

### Ejemplo 3

15 Se llevaron a cabo procedimientos de polimerización en fase gaseosa adicionales en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa a escala piloto para evaluar mejor el uso de composiciones de catalizadores mixtas secadas por atomización que comprenden un componente catalítico de complejo de metal de transición. La siguiente tabla 4 muestra la productividad del catalizador para las composiciones de catalizadores mixtas secadas por atomización que comprenden un complejo de metal de transición.

### 20 Preparación del catalizador

25 El complejo de metal de transición TMC-B así como dos composiciones de catalizadores mixtas que comprenden el complejo de metal de transición TMC-1 se secaron por atomización como se ha descrito antes en el ejemplo 1 usando el método de soporte B. Para las composiciones de catalizadores mixtas ("M-1" y "M-2"), tanto el TMC-1 como el bis(2-(pentametilfenilamido)etil)amina-circonio-dibencilo ("Comp. A") se añadieron a la suspensión en tolueno de MAO y carga de sílice pirolizada. Esta suspensión se dejó mezclar durante una hora a 40°C antes de secar por atomización. Como se ve más adelante en la tabla 3, se prepararon dos composiciones de catalizadores mixtas que comprenden el complejo de metal de transición TMC-1 y la Comp. A con diferentes niveles de carga de los componentes catalíticos.

Tabla 3

Catalizador	Componente catalítico 1	Componente catalítico 2	Carga de Fe (mmol/g) <sup>1</sup>	Carga de Zr (mmol/g) <sup>1</sup>	Carga de Al (mmol/g) <sup>1</sup>	Condiciones de secado por atomización		
						Velocidad del atomizador (%)	Velocidad alimentación suspensión (kg/h (lb/h))	T de salida (°C)
TMC-B	TMC-1	Nada	0,0406	Nada	5,99	90	38,46 (84,80)	80,1
M-1	Comp. A	TMC-1	0,0172	0,0245	5,51	90	38,78 (85,50)	80,5
M-2	Comp. A	TMC-1	0,0122	0,0358	6,10	90	39,96 (88,10)	80,0

30 <sup>1</sup>Determinado por ICP-OES

Polimerización de etileno en un reactor en fase gaseosa a escala piloto

Las composiciones de catalizadores de este ejemplo se usaron en reacciones de polimerización llevadas a cabo en

5 un reactor continuo de lecho fluidizado en fase gaseosa a escala piloto. El reactor trabajó como se ha descrito antes en el ejemplo 2 con un ajuste de (tetrametilciclopentadieno)(*n*-propilciclopentadieno)-circonio-dimetilo añadido a la corriente de alimentación de catalizador antes de su inyección en el reactor en el caso de reacciones de polimerización con las composiciones de catalizadores mixtas (M-1 y M-2) para ajustar las propiedades del producto objetivo. La tabla 4 proporciona una breve visión general de las condiciones del procedimiento, propiedades de la resina y productividades del catalizador para las reacciones de polimerización.

Tabla 4

Ejemplo	3a	3b	3c	3d
Catalizador	M-1	M-2	M-1	M-2
Presión parcial de C <sub>2</sub> (kPa (psi))	1517 (220)	1517 (220)	1517 (220)	1517 (220)
Temperatura del reactor (°C)	105	105	95	95
Relación H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> (mol/mol)	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015
Relación C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> (mol/mol)	0,0060	0,0065	0,0065	0,0065
Tiempo de permanencia (h)	3,2	2,7	2,7	3,0
Aditivo de continuidad (ppm <sup>1</sup> )	45	36	39	40
I <sub>5</sub> (dg/min)	0,27	0,22	0,24	0,21
I <sub>21</sub> (dg/min)	6,1	6,0	5,9	6,1
I <sub>21</sub> /I <sub>5</sub>	22,9	26,9	24,4	29,6
M <sub>w</sub> (kDa)	251,5	274,5	250,0	274,4
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	10,6	12,1	11,3	12,4
Densidad (g/cc)	0,951	0,949	0,950	0,949
Productividad del catalizador Balance de materia (g PE/g de catalizador)	5.720	7.923	6.829	9.757

<sup>1</sup>Partes por millón basado en la velocidad de producción

10 Como se ilustra en la tabla 4, M-2 presenta mejores productividades del catalizador comparado con M-1 a ambas temperaturas del reactor examinadas (105°C y 95°C). Además, comparado con los ejemplos comparativos 2a y 2c (tabla 2), M-2 secado por atomización tiene una productividad del catalizador sustancialmente mayor (ejemplo 3d, tabla 4). Sorprendentemente, se observó además que, con valores de I<sub>21</sub> de la resina similares, las composiciones de catalizadores de este ejemplo lograban un valor de I<sub>5</sub> mayor y por lo tanto una menor relación de I<sub>21</sub>/I<sub>5</sub> cuando se comparaba con los ejemplos 2a y 2c con el catalizador CCC-1. Las figuras 4 y 5 muestran la superposición de los

15 GPC de la resina producida por las composiciones de catalizadores mixtas secadas por atomización de este ejemplo y el catalizador CCC-1 a las temperaturas del reactor de 105°C y 95°C, respectivamente. La distribución de pesos moleculares de la resina producida en este ejemplo mostraba una reducción en el M<sub>w</sub> así como una reducción general en la distribución de pesos moleculares (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) cuando se comparaba con los ejemplos 2a y 2c. Se observó además que la distribución de pesos moleculares de la resina producida usando M-1 y M-2 se estrecha ligeramente

20 con el contenido creciente de TMC-1 a ambas temperaturas del reactor. Es importante que cuando se compara con el catalizador CCC-1 (ejemplos 2a y 2c), las composiciones de catalizadores mixtas secadas por atomización muestran un "llenado" del valle en la distribución de pesos moleculares multimodal a ambas temperaturas del reactor de 105°C y 95°C. Además, se observó un valle ligeramente menos pronunciado de la distribución de pesos moleculares multimodal para la resina producida usando M-1 comparada con la producida por M-2.

25 Aunque la invención se ha descrito con respecto a una serie de realizaciones y ejemplos, los expertos en la materia, que obtienen provecho de esta descripción, apreciarán que se pueden idear otras realizaciones que no se separan del alcance y espíritu de la invención como se describe en la presente memoria. Aunque se describen realizaciones individuales, la invención cubre todas las combinaciones de todas esas realizaciones.

30 Aunque las composiciones, métodos y procedimientos se describen en la presente memoria en términos de "comprender", "contener", "tener" o "incluir" diferentes componentes o etapas, las composiciones y métodos también pueden "consistir esencialmente en" o "consistir en" los diferentes componentes y etapas. Las frases, salvo que se especifique de otra forma, "consiste esencialmente en" y "que consiste esencialmente en" no excluyen la presencia de otras etapas, elementos o materiales, se mencionen o no específicamente en esta memoria descriptiva, siempre

que dichas etapas, elementos o materiales no afecten a las características básicas y nuevas de la invención, además, no excluyen impurezas y variaciones normalmente asociadas con los elementos y materiales usados.

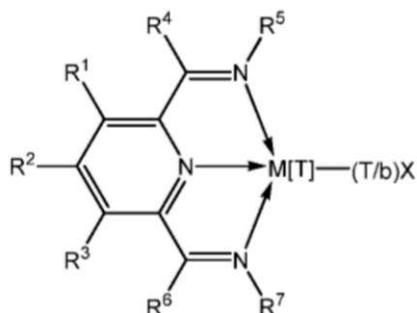
5 En aras de la brevedad, solo se describen explícitamente algunos intervalos en la presente memoria. Sin embargo, se pueden combinar intervalos desde cualquier límite inferior con cualquier límite superior para citar un intervalo no citado explícitamente, así como, intervalos desde cualquier límite inferior se pueden combinar con cualquier otro límite inferior para citar un intervalo no citado explícitamente, de la misma forma, intervalos desde cualquier límite superior se pueden combinar con cualquier otro límite superior para citar un intervalo no citado explícitamente.

10 Todos los documentos citados en la presente memoria se incorporan totalmente por referencia para todas las jurisdicciones en las que se permite dicha incorporación y en la medida que dicha descripción está de acuerdo con la descripción de la presente invención.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

una composición de catalizadores secada por atomización que comprende un componente catalítico de metal de transición representado por la siguiente fórmula:



5

en donde:

M es Fe[II], Fe[III], Co[I], Co[II], Co[III], Mn[I], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Ru[II], Ru[III] o Ru[IV];

X representa un átomo o grupo unido de forma covalente o iónica al metal M;

T es el estado de oxidación del metal;

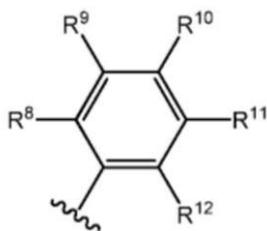
10 b es la valencia del átomo o grupo X; y

R<sub>1</sub> a R<sub>7</sub> se selecciona cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, heterohidrocarbilo sustituido, arilo, arilo sustituido con hidrocarbilo, arilo sustituido con heterohidrocarbilo, bencilo, bencilo sustituido con hidrocarbilo, bencilo sustituido con heterohidrocarbilo y SiR'<sub>3</sub> donde cada R' se selecciona independientemente de hidrogeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, heterohidrocarbilo sustituido; y cuando cualesquiera dos o más de R<sub>1</sub> a R<sub>7</sub> son hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, heterohidrocarbilo sustituido, arilo, arilo sustituido con hidrocarbilo, arilo sustituido con heterohidrocarbilo, bencilo, bencilo sustituido con hidrocarbilo o bencilo sustituido con heterohidrocarbilo, los dos o más pueden estar unidos para formar uno o más sustituyentes cíclicos.

15

2. La composición según la reivindicación 1:

20 en donde R<sup>5</sup> del componente catalítico de metal de transición se representa por la siguiente fórmula:



en donde R<sup>7</sup> del catalizador de metal de transición se representa por la siguiente fórmula:



25 en donde de R<sup>8</sup> a R<sup>17</sup> del catalizador de metal de transición se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo y heterohidrocarbilo

sustituido, cuando cualesquiera dos o más de  $R^1$  a  $R^4$ ,  $R^6$  y de  $R^8$  a  $R^{17}$  son hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido o heterohidrocarbilo, los dos o más pueden estar unidos para formar uno o más sustituyentes cíclicos.

3. La composición según la reivindicación 2, en donde de  $R^1$  a  $R^4$ ,  $R^6$  y de  $R^8$  a  $R^{17}$  se selecciona cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno e hidrocarbilo  $C_1$  a  $C_8$ .

5 4. La composición según la reivindicación 2, en donde  $R^{10}$  y  $R^{15}$  se selecciona cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo  $C_1$  a  $C_8$ , bencilo, flúor, cloro, bromo y yodo.

5. La composición según la reivindicación 2, en donde  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^9$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{14}$  y  $R^{16}$  son cada uno hidrógeno; y  $R^4$ ,  $R^6$ ,  $R^8$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{15}$  y  $R^{17}$  representan cada uno metilo.

10 6. La composición según cualquier reivindicaciones precedente, en donde la composición de catalizadores secada por atomización comprende además un componente catalítico no metaloceno, en donde el componente catalítico no metaloceno es un catalizador que contiene átomo del grupo 15.

7. La composición según la reivindicación 6, en donde el componente catalítico no metaloceno se representa por la siguiente fórmula:



15 en donde:

M es un átomo de metal;

20 X se selecciona independientemente del grupo que consiste en iones halógeno, hidruros, alquilos  $C_1$  a  $C_{12}$ , alquilenilos  $C_2$  a  $C_{12}$ , arilos  $C_6$  a  $C_{12}$ , alquilarilos  $C_7$  a  $C_{20}$ , alcoxis  $C_1$  a  $C_{12}$ , ariloxis  $C_6$  a  $C_{16}$ , alquilariloxis  $C_7$  a  $C_{18}$ , alquilos  $C_1$  a  $C_{12}$  halogenados, alquilenilos  $C_2$  a  $C_{12}$  halogenados, arilos  $C_6$  a  $C_{12}$  halogenados, alquilarilos  $C_7$  a  $C_{20}$  halogenados, alcoxis  $C_1$  a  $C_{12}$  halogenados, ariloxis  $C_6$  a  $C_{16}$  halogenados, alquilariloxis  $C_7$  a  $C_{18}$  halogenados, hidrocarburos que contienen heteroátomo  $C_1$  a  $C_{12}$ , y derivados sustituidos de los mismos;

$\beta$  y  $\gamma$  son grupos que comprenden cada uno al menos un átomo del grupo 14 al grupo 16;

$\alpha$  es un resto de unión que forma un enlace químico con cada uno de  $\beta$  y  $\gamma$ ; y

a, b, g y n son cada uno números enteros de 1 a 4.

25 8. La composición según la reivindicación 6 o reivindicación 7, en donde una relación molar del componente no metaloceno al componente de catalizador de metal de transición está en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 5:1.

9. La composición según cualquier reivindicación precedente, en donde la composición de catalizadores secada por atomización comprende además un componente catalítico metaloceno.

30 10. La composición según la reivindicación 9, en donde el componente catalítico metaloceno se representa por la siguiente fórmula:



en donde:

M es un átomo de metal;

35  $Cp^A$  y  $Cp^B$  son cada uno individualmente ligandos ciclopentadienilo sustituidos o no sustituidos;

X es un grupo lábil; y

N es cero o un número entero de 1 a 4.

11. La composición según cualquier reivindicación precedente, en donde la composición de catalizadores secada por atomización comprende además un soporte y un activador.

40 12. Un procedimiento de polimerización que comprende combinar una olefina con la composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

13. El procedimiento de polimerización según la reivindicación 12, en donde la olefina comprende una alfa-olefina  $C_4$  a  $C_{15}$ .

45 14. El procedimiento de polimerización según la reivindicación 12 o reivindicación 13, en donde el procedimiento de polimerización se produce en un reactor en fase gaseosa.

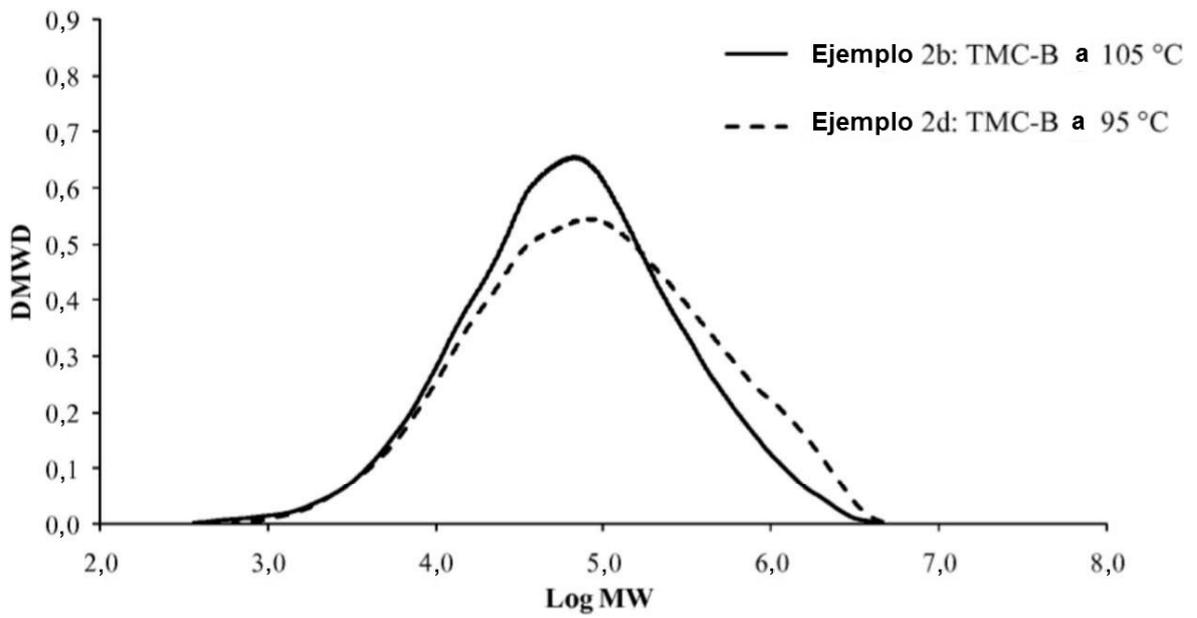


FIG. 1

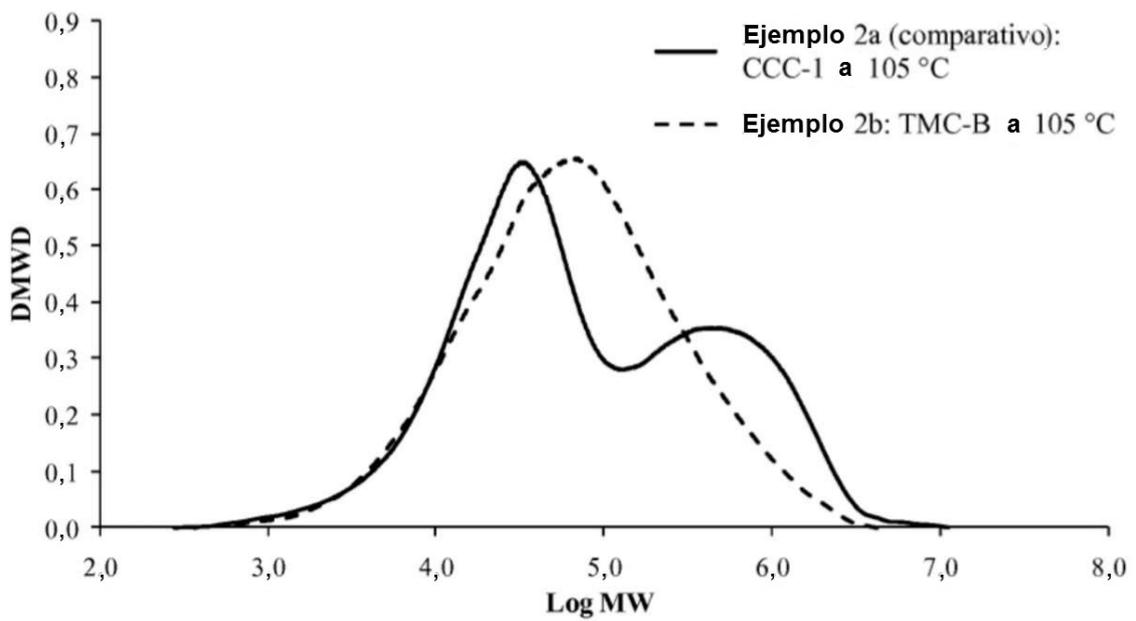


FIG. 2

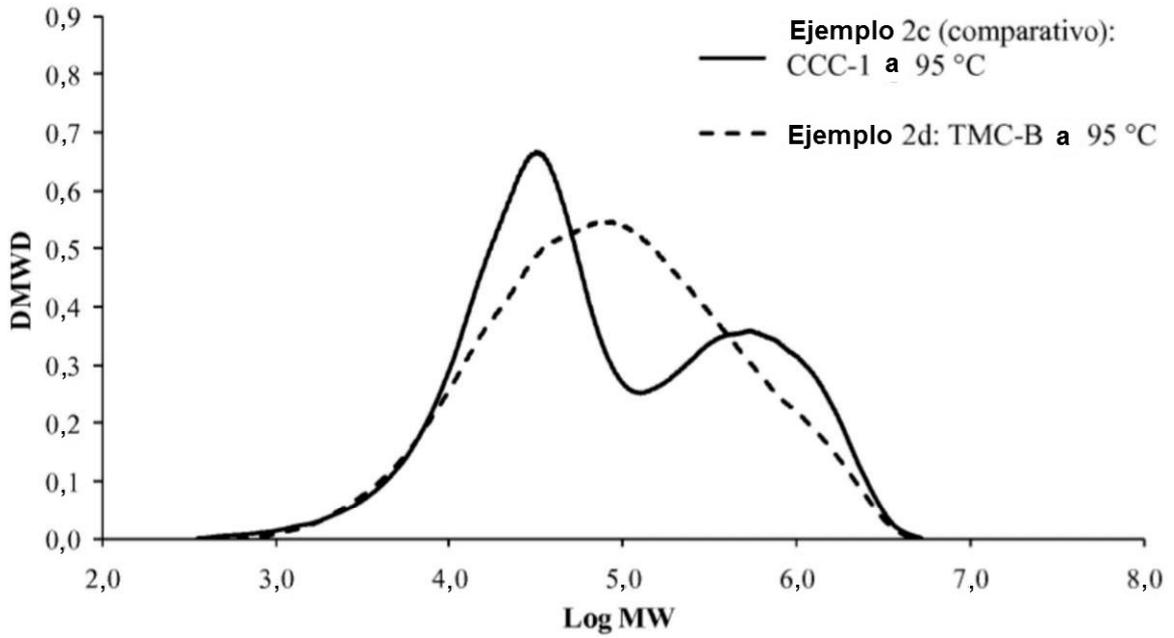


FIG. 3

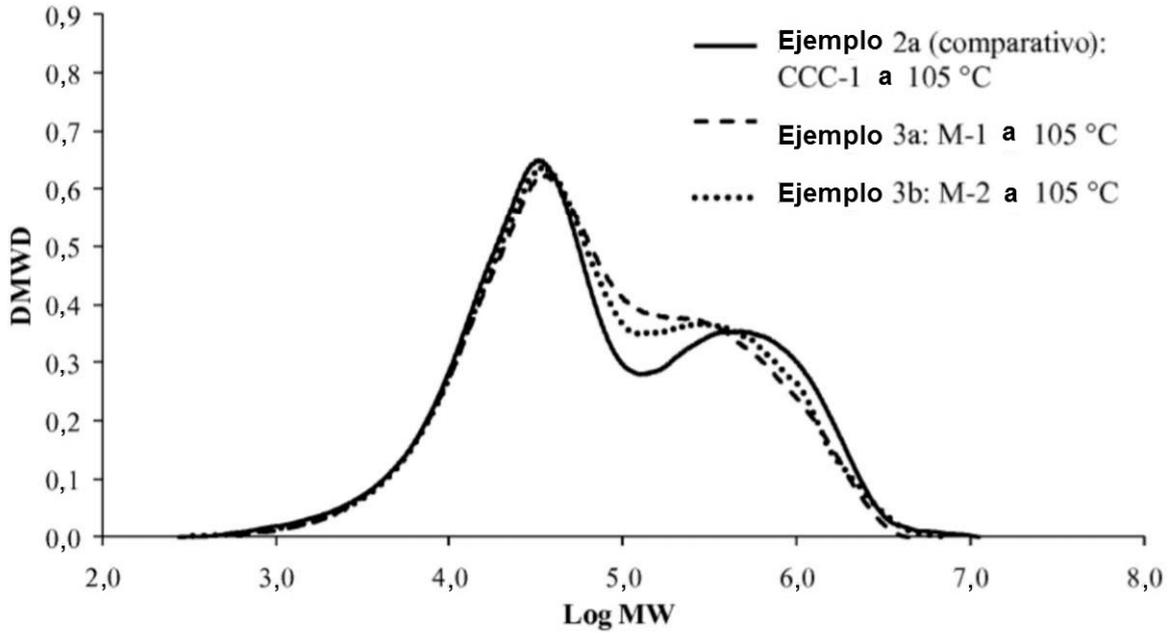
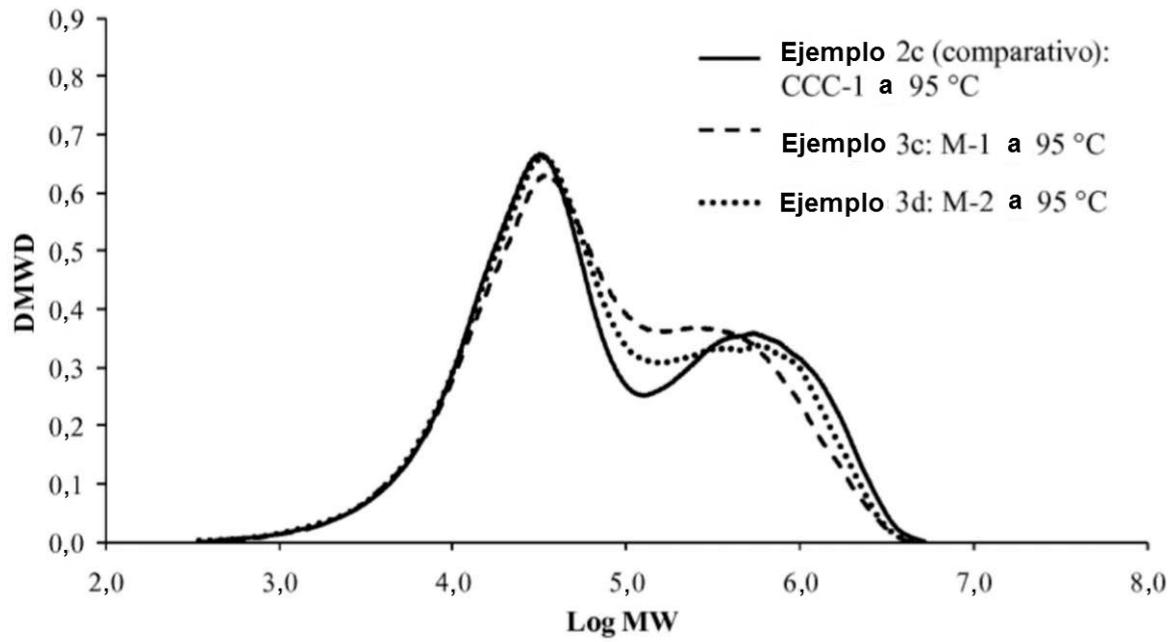


FIG. 4



**FIG. 5**