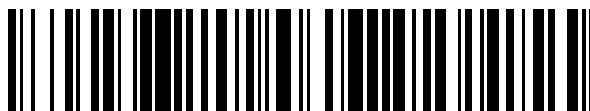


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 680 645**

51 Int. Cl.:

**C08F 4/649** (2006.01)

**C08F 2/34** (2006.01)

**C08F 210/16** (2006.01)

**C08F 4/02** (2006.01)

**C08F 4/659** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.04.2012 PCT/CA2012/000393**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.12.2012 WO12167347**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2012 E 12796922 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 2718333**

54 Título: **Procedimientos para controlar las propiedades de un copolímero**

30 Prioridad:

**09.06.2011 CA 2742454**

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

**10.09.2018**

73 Titular/es:

**NOVA CHEMICALS (INTERNATIONAL) S.A.  
(100.0%)  
Avenue de la Gare 14  
1700 Fribourg, CH**

72 Inventor/es:

**HOANG, PETER PHUNG MINH;  
KER, VICTORIA;  
LAM, PATRICK;  
SHAW, BENJAMIN MILTON y  
BAAR, CLIFF**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 680 645 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

Procedimientos para controlar las propiedades de un copolímero

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a catalizadores de fosfinimina en soporte, que, cuando se tratan directa o indirectamente con cantidades diferentes de un modificador de catalizador adecuado, dan lugar a diferentes arquitectura del copolímero de etileno durante la polimerización en fase gaseosa, lo que permite la manipulación de la arquitectura del polímero.

**Técnica anterior**

La polimerización de olefinas en fase gaseosa con catalizadores de sitio único ha sido un campo de la materia bien establecido desde la invención de los catalizadores de metaloceno hace más de dos décadas. Sin embargo, los catalizadores de polimerización de un sitio único (tales como los catalizadores de metaloceno, los catalizadores de geometría restringida y los catalizadores de fosfinimina) a menudo se eligen por su actividad tan elevada, el uso de tales catalizadores puede conducir al ensuciamiento del reactor, especialmente en un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado. Dicha incrustación puede incluir aglomeración de polímero, formación de láminas o fragmentación, y en, última instancia, puede requerir el cierre del reactor.

Con el fin de mejorar la operabilidad del reactor, se han usado varios métodos de preparación de catalizadores especializados, condiciones de operación y aditivos para modificar el rendimiento de los metalocenos y reducir el ensuciamiento del reactor.

La solicitud de patente europea n.º 630.910 trata la reducción reversible de la actividad de un catalizador de metaloceno usando un compuesto de base de Lewis, tal como, por ejemplo, un compuesto de amina.

Los compuestos de alcanolamina sustituidos de cadena larga, en particular, se han usado en combinación con metalocenos para reducir la cantidad de ensuciamiento en el reactor en procesos de polimerización en lecho fluidizado. El uso de alcanolaminas sustituidas en combinación con catalizadores de metaloceno para mejorar la operabilidad del reactor y reducir los niveles estáticos se describe en la solicitud de patente europea n.º 811.638 y las patentes de Estados Unidos n.º 5.712.352; 6.201.076; 6.476.165; 6.180.729; 6.977.283; 6.114.479; 6.140.432; 6.124.230; 6.117.955; 5.763.543; y 6.180.736. Las alcanolaminas se han añadido a un catalizador de metaloceno antes de la adición a una zona de reacción, tal como se describe en las patentes de Estados Unidos n.º 6.140.432; 6.124.230 y 6.114.479. Las alcanolaminas también se han añadido directamente a un reactor u otras partes asociadas de procesos de un reactor de lecho fluidizado, tal como el circuito de corriente de reciclado, como se enseña en la solicitud de patente europea número 811.638 y en la patente de Estados Unidos N.º 6.180.729, respectivamente.

No se han realizado exploraciones sistemáticas del efecto de las aminas sustituidas de cadena larga, incluidas monoalcanolaminas y dialcanolaminas, sobre catalizadores de fosfinimina en soporte.

**Divulgación de la invención**

Actualmente, los inventores han descubierto, de forma sorprendente, que el tratamiento directo o indirecto de un catalizador de fosfinimina en soporte con cantidades diferentes de un modificador de catalizador adecuado, permite alterar y, por lo tanto, controlar en cierta medida la arquitectura de un copolímero de etileno preparado usando dicho catalizador. El cambio en la arquitectura del copolímero de etileno se manifiesta por un cambio en la distribución de la composición del copolímero de etileno. Los índices que caracterizan los cambios en la distribución de la composición incluyen cambios en uno o más de los siguientes: A) el índice de amplitud de la distribución de la composición (CDBI) del copolímero de etileno medido usando métodos de fraccionamiento por elución de aumento de temperatura (TREF); B) el porcentaje en peso de un material que eluye a mayor temperatura (es decir, desde 90 °C a 105 °C) observado en el perfil de TREF obtenido para el copolímero de etileno; y C) la distribución del comonomero frente al peso molecular (es decir, el perfil de distribución de comonomero) en el copolímero de etileno medido por cromatografía de permeación en gel con detección de infrarrojos por transformada de Fourier (GPC-FTIR).

Para alterar la distribución de la composición de un copolímero de etileno, se cambia la cantidad de modificador de catalizador alimentado a un reactor de polimerización, la cantidad de modificador de catalizador incluida en un catalizador de polimerización se cambia antes de alimentar el catalizador de polimerización a un reactor, o ambos.

En una realización de la invención, el modificador de catalizador comprende al menos un compuesto de amina de cadena larga representado por la fórmula:  $R^1R^2_xN((CH_2)_nOH)_y$  en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo que tiene entre 5 y 30 átomos de carbono,  $R^2$  es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono,  $x$  es 1 o 0, y es 1 cuando  $x$  es 1, y es 2 cuando  $x$  es 0, cada  $n$  es independientemente un número entero de 1 a 30

cuando y es 2, y n es un número entero de 1 a 30 cuando y es 1.

En una realización de la invención, el catalizador de polimerización de olefinas comprende: un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte y un cocatalizador.

5 En una realización de la invención, el catalizador de polimerización de olefinas comprende: un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte, un cocatalizador; e incluye además un modificador de catalizador.

10 Por consiguiente, se proporciona un método para alterar la distribución de la composición de un copolímero de etileno, comprendiendo el método:

introducir un catalizador de polimerización en un reactor de fase gaseosa, comprendiendo el catalizador de polimerización un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte y un cocatalizador;  
 15 alimentar de 0 a 100 ppm de un modificador de catalizador al reactor (basado en el peso del copolímero producido), comprendiendo el modificador de catalizador un compuesto que tiene la fórmula:  $R^1R^2_xN((CH_2)_nOH)_y$  en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo que tiene entre 5 y 30 átomos de carbono,  $R^2$  es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, X es 1 o 0, y es 1 cuando x es 1, y es 2 cuando x es 0, cada n es independientemente un número entero de 1 a 30 cuando y es 2, y n es un número entero de 1 a 30 cuando y es 1; y  
 20 polimerizar etileno y una alfa-olefina en el reactor para dar el copolímero de etileno; en el que la distribución de la composición del copolímero de etileno se altera cambiando la cantidad del modificador del catalizador alimentado al reactor en al menos 5 ppm (basado en el peso del copolímero producido).

25 También se proporciona un método para alterar la distribución de la composición de un copolímero de etileno, comprendiendo el método:

introducir un catalizador de polimerización en un reactor de fase gaseosa, comprendiendo el catalizador de la polimerización i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador y, además, incluido de 0 a  
 30 10 % en peso de un modificador de catalizador basado en el peso de i), ii) y iii) del catalizador de polimerización, comprendiendo el modificador de catalizador un compuesto que tiene la fórmula  $R^1R^2_xN((CH_2)_nOH)_y$  en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo que tiene entre 5 y 30 átomos de carbono,  $R^2$  es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, x es 1 o 0, y es 1 cuando x es 1, y es 2 cuando x es 0, cada n es independientemente un número entero de 1 a 30 cuando y es 2, y n es un número entero de 1 a 30 cuando y es  
 35 1; y  
 polimerizar etileno y una alfa-olefina en el reactor en fase gaseosa, para dar el copolímero de etileno; en el que la distribución de la composición del copolímero de etileno se altera cambiando la cantidad del modificador del catalizador incluido en el catalizador de la polimerización de olefina en al menos 0,25 por ciento en peso.

40 También se proporciona un método para alterar la distribución de la composición de un copolímero de etileno, comprendiendo el método:

introducir un catalizador de polimerización en un reactor de fase gaseosa, comprendiendo el catalizador de la polimerización i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador y, además, incluido de 0 a  
 45 10 % en peso de un modificador de catalizador (basado en el peso de i), ii) y iii) del catalizador de polimerización); alimentar de 0 a 100 ppm de un modificador de catalizador en el reactor de fase gaseosa (basado en el peso del copolímero producido); y  
 polimerizar etileno y una alfa-olefina en el reactor en fase gaseosa, para dar el copolímero de etileno;  
 50 en el que el modificador de catalizador incluido en el catalizador de polimerización y el modificador de catalizador alimentado al reactor de fase gaseosa comprende un compuesto que tiene la fórmula:  $R^1R^2_xN((CH_2)_nOH)_y$  en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo que tiene entre 5 y 30 átomos de carbono,  $R^2$  es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, x es 1 o 0, y es 1 cuando x es 1, y es 2 cuando x es 0, cada n es independientemente un número entero de 1 a 30 cuando y es 2, y n es un número entero de 1 a 30  
 55 cuando y es 1; y  
 en el que la distribución de la composición del copolímero de etileno se altera cambiando al menos uno de los siguientes:

- a) la cantidad del modificador de catalizador alimentado al reactor de fase gaseosa en al menos 5 ppm (basado en el peso del copolímero producido);
- b) la cantidad que el modificador del catalizador incluye en el catalizador de polimerización en al menos un 0,5 % en peso (basado en el peso de i), ii) y iii) del catalizador de polimerización).

65 En una realización de la invención, el modificador de catalizador empleado comprende al menos una dialcanolamina sustituida de cadena larga representada por la fórmula:  $R^1N((CH_2)_nOH)((CH_2)_mOH)$ , en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo que tiene de 5 a 30 átomos de carbono, y n y m son números enteros de 1-20.

En una realización de la invención, un modificador de catalizador comprende al menos un compuesto representado por la fórmula:  $R^1N((CH_2)_nOH)_2$  en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo que tiene entre 6 y 30 átomos de carbono, y n es 2 o 3.

- 5 En una realización de la invención, un modificador de catalizador comprende al menos un compuesto representado por la fórmula:  $R^1N(CH_2CH_2OH)_2$  en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo lineal que tiene entre 8 y 22 átomos de carbono.

- 10 En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula:  $(L)(PI)MX_2$ , en la que M es Ti, Zr o Hf; PI es un ligando de fosfinimina que tiene la fórmula  $R_3P=N-$ , en la que R se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno e hidrocarbilo  $C_1-C_{20}$ ; L es un ligando seleccionado del grupo que consiste en ciclopentadienilo, ciclopentadienilo sustituido, indenilo, indenilo sustituido, fluorenilo y fluorenilo sustituido; y X es un ligando activable.

### 15 Breve descripción de los dibujos

- La Figura 1 muestra el GPC-FTIR para un copolímero preparado durante un ciclo basal ( ciclo de poli. n.º 6).  
 La Figura 2 muestra el perfil de TREF para un copolímero preparado durante un ciclo basal ( ciclo de poli. n.º 6).  
 La Figura 3 muestra el GPC-FTIR para un copolímero preparado con un catalizador que comprende 1,5 % en peso de Amter-163 ( ciclo de poli. n.º 2).  
 La Figura 4 muestra el perfil TREF para un copolímero preparado con un catalizador que comprende 1,5 % en peso de Amter-163 ( ciclo de poli. n.º 2).  
 La Figura 5 muestra el GPC-FTIR para un copolímero preparado con un catalizador que comprende 1,5 % en peso de Armostat-1800 ( ciclo de poli. n.º 4).  
 La Figura 6 muestra el perfil TREF para un copolímero preparado con un catalizador que comprende 1,5 % en peso de Amter-163 ( ciclo de poli. n.º 4).  
 La Figura 7 muestra el GPC-FTIR para un copolímero preparado con un catalizador que comprende 2,5 % en peso de Armostat-1800 (ciclo de poli. n.º 9).  
 La Figura 8 muestra el GPC-FTIR para un copolímero preparado con un catalizador que comprende 3,5 % en peso de Armostat-1800 (ciclo de poli. n.º 11).  
 La Figura 9 muestra el GPC-FTIR para un copolímero preparado con 25 ppm de Atmer-163 se alimenta directamente en el reactor de polimerización (ciclo de poli. n.º 14).  
 La Figura 10 muestra el perfil de TREF para un copolímero preparado con 25 ppm de Atmer-163 se alimenta directamente en el reactor de polimerización (ciclo de poli. n.º 14).

### 35 Mejor modo de llevar a cabo la invención

- En la presente invención, un "modificador del catalizador" puede, cuando se combina con un catalizador de la polimerización basado en fosfinimina en cantidades diversas, altera la arquitectura de los productos de copolímero de etileno obtenidos en un proceso de polimerización. El modificador de catalizador puede combinarse con un de catalizador de polimerización que comprende un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte y un cocatalizador, añadiéndolo directamente al reactor de polimerización, haciéndolo parte de la formulación del catalizador de polimerización, o ambos. El cambio en la arquitectura del copolímero de etileno se manifiesta por un cambio en la "distribución de la composición" del copolímero de etileno. Índices, que cuando cambian, caracterizan los cambios en la distribución de la composición del copolímero de etileno incluyen uno o más de los siguientes:

- A) el índice de amplitud de la distribución de la composición (CDBI) del copolímero de etileno medido usando métodos de fraccionamiento por elución de aumento de temperatura (TREF);  
 B) el porcentaje en peso de un material que eluye a mayor temperatura (es decir, desde 90 °C a 105 °C) observado en el perfil de TREF obtenido para el copolímero de etileno; y  
 C) la distribución de comonomero con respecto al peso molecular en el copolímero de etileno medido por cromatografía de permeación en gel con detección de infrarrojos por transformada de Fourier (GPC-FTIR).

### 55 El modificador de catalizador

- El modificador de catalizador empleado en la presente invención comprende un compuesto de amina de cadena larga. En la presente invención, los términos "amina sustituida de cadena larga" o "amina de cadena larga" se definen como compuestos de nitrógeno tricoordinados (es decir, compuestos basados en aminas) que contienen al menos un grupo hidrocarbilo que tiene al menos 5 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 30 átomos de carbono. Los términos "hidrocarbilo" o "grupo hidrocarbilo" incluyen grupos hidrocarbilo ramificados o de cadena lineal que pueden ser grupos completamente saturados (es decir, no tienen restos de enlaces dobles o triples) o que pueden estar parcialmente insaturados (es decir, pueden tener uno o más dobles o triples restos de enlace). El grupo hidrocarbilo de cadena larga también puede contener insaturación en forma de restos de anillos aromáticos unidos a la cadena principal o a una parte de la misma. Preferentemente, la amina de cadena larga (es decir, el compuesto de nitrógeno tricoordinado) también tendrá al menos un grupo hidrocarbilo que contiene heteroátomos. Tales grupos hidrocarbilo que contienen heteroátomos pueden ser grupos hidrocarbilo ramificados o de cadena

lineal o grupos hidrocarbilo sustituidos que tienen uno o más átomos de carbono y al menos un heteroátomo. Los grupos hidrocarbilo que contienen heteroátomos también pueden contener restos insaturados. Los heteroátomos adecuados incluyen, por ejemplo, oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre. Otros grupos que pueden estar unidos a nitrógeno en un compuesto de amina sustituido de cadena larga generalmente se seleccionan de grupos hidrocarbilo que tienen uno o más átomos de carbono y/o un grupo hidrógeno (H).

En realizaciones de la invención, la amina de cadena larga es una monoalcanolamina sustituida de cadena larga o una dialcanolamina sustituida de cadena larga. Estas aminas tienen uno o dos grupos alcoholhidrocarbilo respectivamente, así como un grupo hidrocarbilo que tiene al menos 5 carbonos.

En una realización de la invención, el modificador de catalizador empleado comprende al menos un compuesto de amina de cadena larga representado por la fórmula:  $R^1R^2_xN((CH_2)_nOH)_y$ , en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo que tiene entre 5 y 30 átomos de carbono,  $R^2$  es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono,  $x$  es 1 o 0,  $y$  es 1 cuando  $x$  es 1, y es 2 cuando  $x$  es 0, cada  $n$  es independientemente un número entero de 1 a 30 cuando  $y$  es 2, y  $n$  es un número entero de 1 a 30 cuando  $y$  es 1.

En una realización de la invención, el modificador de catalizador comprende al menos una monoalcanolamina sustituida de cadena larga representada por la fórmula  $R^1R^2N((CH_2)_nOH)$  en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo que tiene de 5 a 30 átomos de carbono,  $R^2$  es un hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 30 átomos de carbono y  $n$  es un número entero de 1-20.

En una realización de la invención, el modificador de catalizador empleado comprende al menos una dialcanolamina sustituida de cadena larga representada por la fórmula:  $R^1N((CH_2)_nOH)((CH_2)_mOH)$ , en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo que tiene de 5 a 30 átomos de carbono, y  $n$  y  $m$  son números enteros de 1-20.

En una realización de la invención, el modificador de catalizador empleado comprende al menos una dialcanolamina sustituida de cadena larga representada por la fórmula:  $R^1N((CH_2)_nOH)_2$  en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo que tiene entre 6 y 30 átomos de carbono, y  $n$  es un número entero de 1-20.

En una realización de la invención, el modificador de catalizador empleado comprende al menos una dialcanolamina sustituida de cadena larga representada por la fórmula:  $R^1N((CH_2)_nOH)_2$  en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo que tiene entre 6 y 30 átomos de carbono, y  $n$  es 2 o 3.

En una realización de la invención, el modificador de catalizador empleado comprende al menos una dialcanolamina sustituida de cadena larga representada por la fórmula:  $R^1N((CH_2)_nOH)_2$  en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo lineal que tiene entre 6 y 30 átomos de carbono, y  $n$  es 2 o 3.

En una realización de la invención, el modificador de catalizador empleado comprende al menos una dialcanolamina sustituida de cadena larga representada por la fórmula:  $R^1N(CH_2CH_2OH)_2$  en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo lineal que tiene uno cualquiera de entre 6 y 30 átomos de carbono.

En una realización de la invención, el modificador de catalizador empleado comprende al menos una dialcanolamina sustituida de cadena larga representada por la fórmula:  $R^1N(CH_2CH_2OH)_2$  en la que  $R^1$  es un grupo alquilo lineal saturado que tiene uno cualquiera de entre 6 y 30 átomos de carbono.

En una realización de la invención, el modificador de catalizador empleado comprende al menos una dialcanolamina sustituida de cadena larga representada por la fórmula:  $R^1N(CH_2CH_2OH)_2$  en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo lineal que tiene entre 8 y 22 átomos de carbono.

En una realización de la invención, el modificador de catalizador comprende una dialcanolamina sustituida de cadena larga representada por la fórmula:  $C_{18}H_{37}N(CH_2CH_2OH)_2$ .

En una realización de la invención, el modificador de catalizador comprende dialcanolaminas sustituidas de cadena larga representadas por las fórmulas:  $C_{13}H_{27}N(CH_2CH_2OH)_2$  y  $C_{15}H_{31}N(CH_2CH_2OH)_2$ .

En una realización de la invención, el modificador de catalizador comprende una mezcla de dialcanolaminas sustituidas de cadena larga representadas por la fórmula:  $R^1N(CH_2CH_2OH)_2$  en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo lineal que tiene entre 8 y 18 átomos de carbono.

Ejemplos no limitantes de modificadores de catalizador que pueden usarse en la presente invención son Kemamina AS-990™, Kemamina AS-650™, Armostat-1800™, bis-hidroxi-cocoamina, 2,2'-octadecil-amino-bis-etanol y Atmer-163™.

La amina sustituida de cadena larga también puede ser una polioxietileno-hidrocarbiloamina.

En una realización de la invención, el modificador de catalizador comprende una polioxietileno-hidrocarbiloamina

representada por la fórmula:  $R^1N((CH_2CH_2O)_nH)((CH_2CH_2O)_mH)$ , en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo que tiene de 5 a 30 carbonos, y n y m son números enteros de 1-10 o superiores (es decir, polimérico).

#### Adición del modificador de catalizador

5 Para alterar la distribución de la composición de un copolímero de etileno preparado usando un catalizador de polimerización que comprende un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte y un cocatalizador; se añade un modificador de catalizador (definido como anteriormente) a una zona de reactor (o equipo de proceso asociado) por separado del catalizador de la polimerización, como parte del catalizador de polimerización, o ambos.

10 La cantidad de modificador de catalizador añadido a un reactor (u otro equipo de proceso asociado) se representa convenientemente en el presente documento como las partes por millón (ppm) de modificador de catalizador basado en el peso del copolímero producido.

15 La cantidad de modificador del catalizador incluida en un catalizador de polimerización se representa convenientemente en el presente documento como un porcentaje en peso (% en peso) del modificador del catalizador basado en el peso combinado del catalizador de fosfinimina, el soporte inerte y el cocatalizador. Con el fin de evitar cualquier ambigüedad, la frase "peso del catalizador de polimerización" incluye el peso del catalizador de fosfinimina, el soporte inerte y el cocatalizador, pero no el peso del modificador del catalizador.

20 El modificador de catalizador se puede añadir al reactor de polimerización de varias maneras. El modificador de catalizador se puede añadir a un sistema de reactor por separado del catalizador de polimerización o se puede combinar con el catalizador de polimerización antes de alimentar la combinación a un sistema de reactor.

25 Si el modificador del catalizador se añade al catalizador de la polimerización antes de añadir el catalizador de la polimerización a un reactor, el modificador del catalizador se puede añadir en cualquier punto durante la preparación del catalizador de polimerización. Por tanto, al menos un catalizador de fosfinimina, al menos un activador, al menos un soporte inerte y al menos un modificador de catalizador pueden combinarse en cualquier orden para formar un catalizador e soporte adecuado para usar en la presente invención. En realizaciones específicas de la invención: el modificador de catalizador se puede añadir a un soporte después de añadir el catalizador de fosfinimina y el cocatalizador; el modificador de catalizador se puede añadir a un soporte antes de añadir el catalizador de fosfinimina o el cocatalizador; el modificador de catalizador se puede añadir a un soporte después de añadir el catalizador de fosfinimina pero antes del cocatalizador; el modificador de catalizador se puede añadir a un soporte después de añadir el cocatalizador pero antes del catalizador de fosfinimina. Asimismo, el modificador del catalizador se puede añadir en porciones durante cualquier etapa de la preparación del catalizador de polimerización.

40 En una realización de la presente invención, el modificador de catalizador se añade a un catalizador de polimerización que ya comprende el catalizador de fosfinimina, el soporte inerte y el cocatalizador. El modificador del catalizador puede añadirse al catalizador de polimerización fuera de línea y antes de la adición del catalizador de polimerización a la zona de polimerización, o el modificador del catalizador puede añadirse al catalizador de polimerización en la ruta a un reactor de polimerización.

45 El modificador de catalizador puede incluirse en el catalizador de polimerización (o, cuando sea apropiado, añadirse a un componente o componentes del catalizador de polimerización que comprenden al menos uno del catalizador de fosfinimina, el soporte inerte y el cocatalizador) de cualquier manera adecuada. A modo de ejemplo no limitante, el modificador de catalizador puede mezclarse en seco (si es un sólido) con un catalizador de polimerización (o un componente del catalizador de polimerización) o puede añadirse puro (si el modificador del catalizador es líquido) o se puede añadir como solución o suspensión en un disolvente o diluyente de hidrocarburo adecuado, respectivamente. El catalizador de polimerización (o los componentes del catalizador de polimerización) también se puede poner en solución o preparar en una suspensión usando disolventes o diluyentes adecuados, respectivamente, seguido de la adición del modificador del catalizador (como un sólido o líquido puro o como una solución o una suspensión en disolventes o diluyentes adecuados) o viceversa. Como alternativa, el modificador de catalizador puede depositarse en un soporte separado y el modificador de catalizador soportado resultante mezclado seco o en una suspensión con el catalizador de polimerización (o un componente del catalizador de polimerización).

60 En una realización de la presente invención, el modificador de catalizador se añade a un catalizador de polimerización que ya comprende el catalizador de fosfinimina, el soporte inerte y el cocatalizador. El modificador del catalizador puede añadirse al catalizador de polimerización fuera de línea y antes de la adición del catalizador de polimerización a la zona de polimerización, o el modificador del catalizador puede añadirse al catalizador de polimerización en la ruta a un reactor.

65 El modificador del catalizador se puede alimentar a un sistema de reactor usando cualquier método apropiado conocido por los expertos en la técnica. Por ejemplo, el modificador del catalizador se puede alimentar a un sistema de reactor como una solución o como una suspensión en un disolvente o diluyente adecuado, respectivamente. Los disolventes o diluyentes adecuados son hidrocarburos inertes bien conocidos por los expertos en la técnica y

- generalmente incluyen aromáticos, parafinas y cicloparafínicos tales como, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno, ciclohexano, fueloil, isobutano, aceite mineral, queroseno y similares. Ejemplos específicos incluyen, pero sin limitación, hexano, heptanos, isopentano y mezclas de los mismos. Como alternativa, el modificador del catalizador se puede añadir a un material de soporte inerte y luego alimentar a un reactor de polimerización como una alimentación seca o una alimentación en suspensión. El modificador de catalizador se puede alimentar a diversas ubicaciones en un sistema de reactor. Cuando se considera un proceso de lecho fluidizado, por ejemplo, el modificador del catalizador puede alimentarse directamente a cualquier área de la zona de reacción o cualquier área de la zona de arrastre o puede alimentarse a cualquier área dentro del bucle de reciclado, en el que se encuentra que dichas áreas son sitios eficaces en los que alimentar un modificador de catalizador.
- 5
- 10 Cuando se añade como una solución o mezcla con un disolvente o diluyente respectivamente, el modificador de catalizador puede constituir, por ejemplo, de 0,1 a 30 % en peso de la solución o mezcla, o de 0,1 a 20 % en peso, o de 0,1 a 10 % en peso %, o de 0,1 a 5 % en peso o de 0,1 a 2,5 % en peso o de 0,2 a 2,0 % en peso, aunque un experto en la materia reconocerá que también pueden usarse otros intervalos, posiblemente más amplios, por lo que la invención no debe limitarse a este respecto.
- 15 El modificador de catalizador se puede añadir a un reactor con todos o parte de uno o más de los monómeros o el gas del ciclo.
- 20 El modificador de catalizador se puede añadir a un reactor a través de una línea de alimentación exclusiva o se puede añadir cualquier corriente de alimentación conveniente, incluyendo una corriente de alimentación de etileno, una corriente de alimentación de comonómero, una línea de alimentación de catalizador o una línea de reciclado.
- 25 El modificador de catalizador puede alimentarse a una ubicación en un sistema de lecho fluidizado de una manera continua o intermitente.
- 30 En una realización de la invención, la velocidad de adición de un modificador de catalizador a un reactor se programará usando niveles de estática del reactor medidos (u otros indicadores de derivación, tales como la temperatura del reactor) como entradas de programación, para mantener un nivel de estática constante o predeterminado (o, por ejemplo, temperatura) en un reactor de polimerización.
- 35 El modificador de catalizador se puede añadir a un reactor en un momento anterior, después o durante el inicio de la reacción de polimerización
- 40 El modificador de catalizador se puede añadir al catalizador de polimerización o a uno o más componentes del catalizador de polimerización (es decir, catalizador de fosfinimina, soporte inerte o cocatalizador) en el camino a una zona de reacción.
- 45 En una realización de la invención, el modificador de catalizador se añade directamente a una zona de reacción, por separado del catalizador de polimerización. Más habitualmente, debe añadirse pulverizando una solución o mezcla del modificador de catalizador directamente en una zona de reacción.
- 50 En una realización de la invención, el modificador del catalizador se combina con el catalizador de polimerización antes de añadir la combinación directamente a una zona de reacción.
- 55 En una realización de la invención, el modificador de catalizador se añade a un lecho de siembra de polímero presente en un reactor antes de comenzar la reacción de polimerización mediante la introducción de un catalizador.
- 60 En una realización de la invención, el modificador de catalizador se añade directamente a una zona de reacción, por separado de un catalizador de polimerización, y el modificador del catalizador se añade como una mezcla con un hidrocarburo inerte.
- 65 En una realización de la invención, el modificador de catalizador se añade directamente a una zona de reacción, por separado de un catalizador de polimerización, y el modificador del catalizador se añade como una mezcla con un hidrocarburo inerte y se añade durante una reacción de polimerización.
- La cantidad total de modificador de catalizador que puede alimentarse a un reactor y / o incluirse en el catalizador de polimerización no está específicamente limitada, pero no debe exceder una cantidad que hace que la actividad del catalizador de polimerización basado en fosfinimina caiga por debajo de la que sería comercialmente aceptable.
- A este respecto, la cantidad de modificador del catalizador alimentado a un reactor generalmente no excederá de aproximadamente 150 ppm o 100 ppm o 75 ppm o 50 ppm o 25 ppm (partes por millón basado en el peso del (co)polímero que se está produciendo), mientras que la cantidad de modificador del catalizador incluida en el catalizador de polimerización generalmente no excederá de aproximadamente 10 por ciento en peso (basado en el peso combinado del catalizador de fosfinimina, el soporte inerte y el cocatalizador).

En realizaciones de la invención, el modificador de catalizador alimentado a un reactor será de 150 a 0 ppm, e incluyendo intervalos más estrechos dentro de este intervalo, tales como, pero sin limitación, de 150 a 1 ppm, o de 150 a 5 ppm, o de 100 a 0 ppm, o de 100 a 1 ppm, o de 100 a 5 ppm, o de 75 a 0 ppm, o de 75 a 1 ppm, o de 75 a 5 ppm, o de 50 a 0 ppm, o de 50 a 1 ppm, o de 50 a 5 ppm, o de 25 a 0 ppm, o de 25 a 1 ppm, o de 25 a 5 ppm (partes por millón en peso del polímero que se produce).

En realizaciones de la invención, la cantidad del modificador de catalizador incluida en el catalizador de polimerización será de 0 a 10 por ciento en peso, incluidos los intervalos más estrechos dentro de este intervalo, tales como, pero sin limitación, de 0 a 6,0 porcentaje en peso, o de 0,25 a 6,0 porcentaje en peso, o de 0 a 5,0 porcentaje en peso, o de 0,25 a 5,0 porcentaje en peso, o de 0 a 4,5 porcentaje en peso, o de 0,5 a 4,5 porcentaje en peso, o de 1,0 a 4,5 porcentaje en peso, o de 0,75 a 4,0 porcentaje en peso, o de 0 a 4,0 porcentaje en peso, o de 0,5 a 4,0 porcentaje en peso, o de 1,0 a 4,0 porcentaje en peso, o de 0 a 3,75 porcentaje en peso, o de 0,25 a 3,75 porcentaje en peso, o de 0,5 a 3,5 porcentaje en peso, o de 1,25 a 3,75 porcentaje en peso, o de 1,0 a 3,5 porcentaje en peso, o de 1,5 a 3,5 porcentaje en peso, o de 0,75 a 3,75 porcentaje en peso, o de 1,0 a 3,75 porcentaje en peso (% p es el porcentaje en peso del modificador de catalizador basado en el peso combinado del catalizador de fosfinimina, el soporte inerte y el cocatalizador).

#### El catalizador de polimerización

En la presente invención, el catalizador de polimerización incluye mínimamente un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte y un cocatalizador. En una realización de la invención, el catalizador de polimerización de olefina también incluirá un modificador de catalizador. Por lo tanto, el catalizador de polimerización incluye un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte, un cocatalizador y opcionalmente un modificador de catalizador.

#### El catalizador de fosfinimina

Algunos ejemplos no limitantes de catalizadores de fosfinimina se pueden encontrar en las patentes de Estados Unidos n.º 6.342.463; 6.235.672; 6.372.864; 6.984.695; 6.063.879; 6.777.509 y 6.277.931, cada una de las cuales se incorpora en el presente documento por referencia.

Preferentemente, el catalizador de fosfinimina se basa en metales del grupo 4, que incluyen titanio, hafnio y circonio. Los catalizadores de fosfinimina más preferidos son complejos metálicos del grupo 4 en su estado de oxidación más elevado.

Los catalizadores de fosfinimina descritos en el presente documento, usualmente requieren la activación por una o más especies cocatalizadoras o activadoras para proporcionar polímero a partir de olefinas.

Un catalizador de fosfinimina es un compuesto (normalmente un compuesto organometálico) basado en un metal del grupo 3, 4 o 5 y que se caracteriza por tener al menos un ligando fosfinimina. Todos los compuestos/complejos que tienen un ligando de fosfinimina y que muestran actividad catalítica para la (co)polimerización de etileno pueden denominarse "catalizadores de fosfinimina".

En una realización de la invención, un catalizador de fosfinimina se define por la fórmula:  $(L)_n(PI)_mMX_p$ , en la que M es un metal de transición seleccionado entre Ti, Hf, Zr; PI es un ligando fosfinimina; L es un ligando del tipo ciclopentadienilo o un ligando de heteroátomo; X es un ligando activable; m es 1 o 2; n es 0 o 1; y p está determinado por la valencia del metal M. Preferentemente m es 1, n es 1 y p es 2.

En una realización de la invención, un catalizador de fosfinimina se define por la fórmula:  $(L)(PI)MX_2$  en la que M es un metal de transición seleccionado entre Ti, Hf, Zr; PI es un ligando fosfinimina; L es un ligando del tipo ciclopentadienilo; y X es un ligando activable.

El ligando de fosfinimina se define por la fórmula:  $R_2P=N-$ , en la que N se une al metal, y en la que cada R se selecciona independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; radicales hidrocarbilo  $C_{1-20}$  que están no sustituidos o sustituidos adicionalmente por uno o más átomos de halógeno y/o radical alquilo  $C_{1-20}$ ; radical alcoxi  $C_{1-8}$ ; radical arilo o arilo  $C_{6-10}$  (estando el radical arilo o arilo opcionalmente no sustituido o sustituido adicionalmente por uno o más átomos de halógeno y/o radical alquilo  $C_{1-20}$ ); radical amido; radical sililo de la fórmula:  $-SiR'_3$ , en la que cada R' se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un radical alquilo o alcoxi  $C_{1-8}$ , radicales arilo o arilo  $C_{6-10}$ ; un radical germanilo de la fórmula:  $-GeR'_3$  en la que R' es como se ha definido anteriormente.

En una realización de la invención, el ligando de fosfinimina se elige de modo que cada R sea un radical hidrocarbilo. En una realización particular de la invención, el ligando de fosfinimina es tri-(terc-butil)fosfinimina (es decir, en el que cada R es un grupo butilo terciario).

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina es un compuesto/complejo del grupo 4 que contiene un ligando de fosfinimina (como se ha descrito anteriormente) y un ligando L que es un ligando de tipo



ciclopentadienilo o un ligando de heteroátomo.

Tal y como se usa en el presente documento, el término ligando de tipo ciclopentadienilo pretende expresar su significado convencional, concretamente un ligando que tiene un anillo de cinco carbonos que está unido al metal por medio de unión  $\eta$ -5. Por tanto, la expresión "de tipo ciclopentadienilo" incluye, por ejemplo, ciclopentadienilo no sustituido, ciclopentadienilo sustituido una o varias veces, indenilo no sustituido, indenilo sustituido una o varias veces, fluorenilo no sustituido y fluorenilo sustituido una o varias veces. Una lista de ejemplo de sustituyentes para un ligando de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo incluye el grupo que consiste en radical hidrocarbilo  $C_{1-10}$  (cuyos sustituyentes hidrocarbilo no están sustituidos o están sustituidos adicionalmente por, por ejemplo, un haluro y/o un grupo hidrocarbilo); un átomo de halógeno; radical alcoxi  $C_{1-8}$ ; un radical arilo o ariloxi  $C_{1-10}$  (cada uno de los cuales puede estar sustituido adicionalmente por, por ejemplo, un grupo haluro y/o hidrocarbilo); por ejemplo un grupo  $C_{1-10}$  sustituido adecuado es un grupo perfluoroarilo, tal como  $-C_6F_5$ ); un radical amido que está no sustituido o sustituido con hasta dos radicales alquilo  $C_{1-8}$ ; un radical fosfido que está no sustituido o sustituido con hasta dos veces radicales alquilo  $C_{1-8}$ ; radicales sililo de la fórmula  $-Si(R')_3$  en la que cada R se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un radical alquilo o alcoxi  $C_{1-8}$ , radicales arilo o ariloxi  $C_{6-10}$ ; y radicales germanilo de la fórmula  $-Ge(R')_3$ , en la que R' es como se ha definido directamente anteriormente.

Tal y como se usa en el presente documento, la expresión "ligando de heteroátomo" se refiere a un ligando que contiene al menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en boro, nitrógeno, oxígeno, silicio, fósforo o azufre. El ligando de heteroátomo puede estar unido en sigma o pi al metal. Los ligandos de heteroátomo de ejemplo incluyen, pero sin limitación, ligandos "que contienen silicio", ligandos de "amido", ligandos de "alcoxi", ligandos de "heterociclo de boro" y ligandos de "fosfol".

Los ligandos que contienen silicio se definen por la fórmula:  $-(\mu) SiR^X R^Y R^Z$  en la que "-" denota un enlace al metal de transición y  $\mu$  es azufre u oxígeno. Los sustituyentes en el átomo de Si, en particular,  $R^X$ ,  $R^Y$  and  $R^Z$  son necesarios para satisfacer el orbital de enlace del átomo de Si. El uso de cualquier sustituyente particular  $R^X$ ,  $R^Y$  o  $R^Z$  no es especialmente importante. En una realización de la invención, cada uno de  $R^X$ ,  $R^Y$  y  $R^Z$  son un grupo hidrocarbilo  $C_{1-2}$  (es decir, metilo o etilo) simplemente porque dichos materiales se sintetizan rápidamente de los materiales disponibles en el comercio.

El término "amido" pretende expresar su significado convencional. Por tanto, estos ligandos se caracterizan por (a) un enlace metal-nitrógeno y (b) la presencia de dos sustituyentes (que son normalmente grupos alquilo o sililo simples) en el átomo de nitrógeno.

El término "alcoxi" pretende expresar también su significado convencional. Por tanto, estos ligandos se caracterizan por (a) un enlace metálico de oxígeno y (b) la presencia de un grupo hidrocarbilo unido al átomo de oxígeno. El grupo hidrocarbilo puede ser una estructura de anillo y puede estar opcionalmente sustituido (por ejemplo, 2,6-fenoxi de di-terc-butilo).

Los ligandos "heterocíclicos de boro" se caracterizan por la presencia de un átomo de boro en un ligando de anillo cerrado. Esta definición incluye ligandos heterocíclicos que contienen también un átomo de nitrógeno en el anillo. Estos ligandos son bien conocidos por los expertos en la materia de la polimerización de olefinas y se describen completamente en la bibliografía (véase, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos n.º 5.637.659 y 5.554.775 y las referencias citadas en las mismas).

El término "fosfol" pretende expresar también su significado convencional. Los "fosfoles" son estructuras de dienilo cíclicas que tienen cuatro átomos de carbono y un átomo de fósforo en el anillo cerrado. El fosfol más simple es  $C_4PH_4$  (que es análogo al ciclopentadieno con un carbono en el anillo sustituido por fósforo). Los ligandos fosfoles pueden ser sustituidos con, por ejemplo, radicales hidrocarbilo  $C_{1-20}$  (que pueden, opcionalmente, contener sustituyentes de halógeno); radicales fosfido; radicales amido; radicales sililo o alcoxi. Los ligandos fosfoles son bien conocidos por los expertos en la materia de la polimerización de olefinas y se describen como tales en la patente de Estados Unidos 5.434.116.

La expresión "ligando activable" se refiere a un ligando que puede activarse mediante un cocatalizador (también denominado "activador"), para facilitar la polimerización de olefinas. Los ejemplos de ligandos X activables se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; un radical hidrocarbilo  $C_{1-10}$ ; un radical alcoxi  $C_{1-10}$ ; un radical óxido de arilo  $C_{5-10}$ , cada uno de dichos radicales hidrocarbilo, alcoxi y óxido de arilo pueden estar no sustituidos o sustituidos adicionalmente por un átomo de halógeno, un radical alquilo  $C_{1-8}$ , un radical alcoxi  $C_{1-8}$ , un radical arilo o ariloxi  $C_{6-10}$ ; un radical amido que está no sustituido o sustituido con hasta dos radicales alquilo  $C_{1-8}$ ; un radical fosfido que está no sustituido o sustituido con hasta dos radicales alquilo  $C_{1-8}$ . También pueden unirse dos ligandos X activables entre sí y formar, por ejemplo, un ligando dieno sustituido o no sustituido (por ejemplo, 1,3-dieno); o un grupo que contiene un heteroátomo deslocalizado tal como un grupo acetato.

El número de ligandos activables depende de la valencia del metal y de la valencia del ligando activable. Los catalizadores de fosfinimina preferentes se basan en metales del grupo 4 en su estado de oxidación más elevado (es

decir, 4<sup>+</sup>). Los ligandos activables particularmente adecuados son monoaniónicos, tales como un haluro (por ejemplo cloruro) o un hidrocarbilo (por ejemplo, metilo, bencilo).

5 En algunos casos, el metal del catalizador de fosfinimina puede no estar en el estado de oxidación más alto. Por ejemplo, un componente de titanio (III) contendría solo un ligando activable.

10 En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula (L)(PI)MX<sub>2</sub>, en la que M es Ti, Zr o Hf; PI es un ligando de fosfinimina que tiene la fórmula R<sub>3</sub>P=N-, en la que R se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno e hidrocarbilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>; L es un ligando seleccionado del grupo que consiste en ciclopentadienilo, ciclopentadienilo sustituido, indenilo, indenilo sustituido, fluorenilo y fluorenilo sustituido; y X es un ligando activable.

15 En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina contiene un ligando de fosfinimina, un ligando de ciclopentadienilo y dos ligandos de cloruro o dos de metilo unidos al metal del grupo 4.

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina contiene un ligando de fosfinimina, un ligando de ciclopentadienilo sustituido y dos ligandos de cloruro o dos de metilo unidos al metal del grupo 4.

20 En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina contiene un ligando de fosfinimina, un ligando de ciclopentadienilo sustituido con perfluoroarilo y dos ligandos de cloruro o dos de metilo unidos al metal del grupo 4.

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina contiene un ligando de fosfinimina, un ligando de ciclopentadienilo sustituido con perfluoroarilo (es decir, Cp-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) y dos ligandos de cloruro o dos de metilo unidos al metal del grupo 4.

25 En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tendrá un ligando de ciclopentadienilo 1,2-sustituido y un ligando de fosfinimina que está sustituido con tres sustituyentes de terc-butilo.

30 En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina contiene un ligando de ciclopentadienilo 1,2 sustituido (por ejemplo, un 1,2- (R\*) (Ar-F) Cp) en el que los sustituyentes se seleccionan de R\* un grupo hidrocarbilo y Ar-F un grupo arilo perfluorado, un grupo fenilo sustituido con 2,6-fluoro (es decir, orto) o un grupo fenilo sustituido con 2,3,5,6 fluoro (es decir, orto/meta), respectivamente.

35 En la presente invención, los ligandos de ciclopentadienilo 1,2 sustituidos, tales como, por ejemplo, 1,2-(R\*)(Ar-F)Cp pueden contener como impurezas análogos 1,3-sustituidos, tales como por ejemplo ligandos 1,3- (R\*) (Ar-F)Cp. Por lo tanto, los catalizadores de fosfinimina que tienen un ligando Cp 1,2 sustituido pueden contener una impureza, un catalizador de fosfinimina que tiene un ligando Cp 1,3 sustituido. Como alternativa, la presente invención contempla el uso de ligandos Cp 1,3 sustituidos, así como el uso de mezclas de cantidades variables de ligandos Cp 1,2 y 1,3 sustituidos para dar catalizadores de fosfinimina que tienen ligandos Cp 1,3 sustituidos o catalizadores de fosfinimina mixtos que tienen ligandos Cp 1,2 y 1,3 sustituidos.

45 En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: (1,2-(R\*)(Ar-F)Cp)Ti(N=P(t-Bu)<sub>3</sub>)X<sub>2</sub> en la que R\* es un grupo hidrocarbilo; Ar-F es un grupo arilo perfluorado, un grupo fenilo sustituido con 2,6-fluoro (es decir, orto) o un grupo fenilo sustituido con 2,3,5,6 fluoro (es decir, orto/meta); M es Ti, Zr o Hf; y X es un ligando activable. En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: (1,2-(R\*)(Ar-F)Cp)M(N=P(t-Bu)<sub>3</sub>)X<sub>2</sub> en la que R\* es un grupo alquilo; Ar-F es un grupo arilo perfluorado, un grupo fenilo sustituido con 2,6-fluoro (es decir, orto) o un grupo fenilo sustituido con 2,3,5,6 fluoro (es decir, orto/meta); M es Ti, Zr o Hf; y X es un ligando activable. En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: ((1,2-(R\*)(Ar-F)Cp)M(N=P(t-Bu)<sub>3</sub>)X<sub>2</sub> en la que R\* es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; Ar-F es un grupo arilo perfluorado; M es Ti, Zr o Hf; y X es un ligando activable. En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: (1,2-(n-R\*)(Ar-F)Cp)Mi(N=P(t-Bu)<sub>3</sub>)X<sub>2</sub> en la que R\* es un grupo alquilo de cadena lineal; Ar-F es un grupo arilo perfluorado; M es Ti, Zr o Hf; y X es un ligando activable. En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: (1,2-(R\*)(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)Cp)M(N=P(t-Bu)<sub>3</sub>)X<sub>2</sub> en la que R\* es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; M es Ti, Zr o Hf; y X es un ligando activable. En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: (1,2-(R\*)(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)Cp)M(N=P(t-Bu)<sub>3</sub>)X<sub>2</sub> en la que R\* es un grupo alquilo de cadena lineal; M es Ti, Zr o Hf; y X es un ligando activable. En realizaciones adicionales, M es Ti y R\* se selecciona del grupo que consiste en n-propilo, n-butilo y n-hexilo, y X se selecciona entre cloruro o metido.

60 La expresión "grupo arilo perfluorado" significa que cada átomo de hidrógeno unido a un átomo de carbono en un grupo arilo se ha reemplazado por un átomo de flúor, como se entiende bien en la técnica (por ejemplo, un grupo fenilo perfluorado o un sustituyente tiene la fórmula -C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>). En realizaciones de la invención, Ar-F se selecciona del grupo que comprende grupos fenilo perfluorado o naftilo perfluorado.

65 Algunos catalizadores de fosfinimina que pueden usarse en la presente invención incluyen: (1,2-(n-propil)(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)Cp)Ti(N=P(t-Bu)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>, (1,2-(n-butil)(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)Cp)Ti(N=P(t-Bu)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub> y (1,2-(n-hexil)(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)Cp)Ti(N=P(t-Bu)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>.

El cocatalizador

En la presente invención, el catalizador de fosfinimina se usa en combinación con al menos un activador (o "cocatalizador") para formar un sistema de catalizador de polimerización activo para la polimerización de olefinas.

5 Los activadores (es decir, cocatalizadores) incluyen cocatalizadores de activador iónico y cocatalizadores de hidrocarbilo aluminoxano.

El activador utilizado para activar el catalizador de polimerización de fosfinimina puede ser cualquier activador adecuado que incluya uno o más activadores seleccionados del grupo que consiste en alquilaluminoxanos y  
10 activadores iónicos, opcionalmente junto con un agente alquilante.

Los alquilaluminoxanos son compuestos de aluminio complejos de la fórmula:  $R^3_2Al^1O(R^3Al^1O)_mAl^1R^3_2$ , en la que cada  $R^3$  se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en radicales hidrocarbilo  $C_{1-20}$  y m es de 3 a 50. Opcionalmente, se puede añadir un fenol impedido al alquilaluminoxano para proporcionar una relación molar de  
15  $Al^1$ :fenol impedido de 2:1 a 5:1 cuando está presente el fenol impedido.

En una realización de la invención,  $R^3$  del alquilaluminoxano, es un radical metilo y m es de 10 a 40.

Los alquilaluminoxanos se usan normalmente en exceso molar sustancial en comparación con la cantidad del metal de transición del grupo 4 en el catalizador de fosfinimina. Las relaciones molares de  $Al^1$ :metal de transición del grupo 4 son de 10:1 a 10.000:1, preferentemente de aproximadamente 30:1 a 500:1.

Es bien conocido en la técnica que el alquilaluminoxano puede desempeñar funciones dobles tanto como alquilante como activador. Por lo tanto, un activador de alquilaluminoxano se usa a menudo en combinación con ligandos  
25 activables tales como halógenos.

Como alternativa, el activador de catalizador de la presente invención puede ser una combinación de un agente alquilante (que también puede servir como secuestrante) con un activador capaz de ionizar el metal del grupo 4 del catalizador de fosfinimina (es decir, un activador iónico). En este contexto, el activador puede elegirse de entre uno o  
30 más de alquilaluminoxano y/o un activador iónico.

Cuando están presentes, el agente alquilante puede seleccionarse del grupo que consiste en  $(R^4)_p MgX^{2-p}$ , en la que  $X^2$  es un haluro y cada  $R^4$  se selecciona independientemente del grupo que consiste en radicales alquilo  $C_{1-10}$  y p es 1 o 2;  $R^4Li$ , en el que  $R^4$  es como se ha definido anteriormente,  $(R^4)_q ZnX^{2-q}$ , en la que  $R^4$  es como se ha  
35 definido anteriormente,  $X^2$  es halógeno and q es 1 o 2;  $(R^4)_s Al^2X^{2-3-s}$ , en la que  $R^4$  es como se ha definido anteriormente,  $X^2$  es halógeno y s es un número entero de 1 a 3. Preferentemente, en los compuestos anteriores,  $R^4$  es un alquilo  $C_{1-4}$  y  $X^2$  es cloro. Los compuestos comercialmente disponibles incluyen trietilaluminio (TEAL), cloruro de dietilaluminio (DEAC), dibutilmagnesio ((Bu)<sub>2</sub>Mg) y butiletilmagnesio (BuEtMg o BuMgEt).

El activador iónico puede seleccionarse entre el grupo que consiste en: (i) compuestos de la fórmula  $[R^5]^+[B(R^6)_4]^-$  en la que B es un átomo de boro,  $R^5$  es un catión aromático  $C_{5-7}$  cíclico o un catión de trifenilmetilo y cada  $R^6$  se selecciona independientemente del grupo que consiste en radicales fenilo que están no sustituidos o sustituidos con de 3 a 5 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un átomo de flúor, un radical alquilo o alcoxi  $C_{1-4}$  que está no sustituido o sustituido por un átomo de flúor; y un radical sililo de la fórmula  $--Si--(R^7)_3$ ; en la que cada  $R^7$  se  
45 selecciona independientemente de entre el grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y un radical alquilo  $C_{1-4}$ ; y (ii) compuestos de la fórmula  $[(R^8)_t ZH]^+[B(R^6)_4]^-$  en la que B es un átomo de boro, H es un átomo de hidrógeno, Z es un átomo de nitrógeno o un átomo de fósforo, t es 2 o 3 y  $R^8$  se selecciona del grupo que consiste en radicales alquilo  $C_{1-8}$ , un radical fenilo que está no sustituido o sustituido con hasta tres radicales alquilo  $C_{1-4}$  o un  $R^8$  tomado junto con el átomo de nitrógeno puede formar un radical de anilino y  $R^6$  es como se ha definido anteriormente; y (iii)  
50 compuestos de la fórmula  $B(R^6)_3$  en la que  $R^6$  es como se ha definido anteriormente.

En los compuestos anteriores preferentemente  $R^6$  es un radical pentafluorofenilo, y  $R^5$  es un catión trifenilmetilo, Z es un átomo de nitrógeno y  $R^8$  es un radical alquilo  $C_{1-4}$  o  $R^8$  tomado junto con el átomo de nitrógeno forma un radical de anilino (por ejemplo,  $PhR^8_2NH^+$ , que está sustituido con dos radicales  $R^8$ , tal como, por ejemplo, dos  
55 radicales alquilo  $C_{1-4}$ ).

Ejemplos de compuestos capaces de ionizar el catalizador de fosfinimina incluyen los siguientes compuestos: trietilamonio tetra(fenil)boro, tripropilamonio tetra(fenil)boro, tri(n-butil)amonio tetra(fenil)boro, trimetilamonio tetra(p-tolil)boro, trimetilamonio tetra(o-tolil)boro, tributilamonio tetra(pentafluorofenil)boro, tripropilamonio tetra(o,p-dimetilfenil)boro, tributilamonio tetra(m,m-dimetilfenil)boro, tributilamonio tetra(p-trifluorometilfenil)boro, tributilamonio tetra(pentafluorofenil)boro, tri(n-butil)amonio tetra(o-tolil)boro, N,N-dimetilanilinio tetra(fenil)boro, N,N-dietilanilinio tetra(fenil)boro, N,N-dietilanilinio tetra(fenil)n-butilboro, N,N-2,4,6-pentametilanilinio tetra(fenil)boro, di-(isopropil)amonio tetra(pentafluorofenil)boro, dicitlohexilamonio tetra(fenil)boro, trifenilfosfonio tetra(fenil)boro, tri(metilfenil)fosfonio tetra(fenil)boro, tri(dimetilfenil)fosfonio tetra(fenil)boro, tetraquispentafluorofenilborato de tropilio, tetraquispentafluorofenilborato de benceno (diazonio), feniltrispentafluorofenilborato de tropilio, fenil-trispentafluorofenilborato de trifenilmetilio, fenil-trispentafluorofenilborato de trifenilmetilio, fenil-trispentafluorofenilborato

de benceno (diazonio), tetraquis(2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de tropilio, tetraquis(2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de trifenilmetilio, tetraquis(3,4,5-trifluorofenil)borato de benceno (diazonio), tetraquis(3,4,5-trifluorofenil)borato de tropilio, tetraquis(3,4,5-trifluorofenil)borato de benceno (diazonio), tetraquis(1,2,2-trifluoroetenil)borato de tropilio, tetraquis(1,2,2-trifluoroetenil)borato de trofenilmetilio, tetraquis(1,2,2-trifluoroetenil)borato de benceno(diazonio), tetraquis(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borato de tropilio, tetraquis(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borato de trifenilmetilio y tetraquis(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borato de benceno (diazonio).

Los activadores comercialmente disponibles que son capaces de ionizar el metal del grupo 4 del catalizador de fosfinimina incluyen:

borato de N,N-dimetilaniliniotetraquispentafluorofenilo ("[Me<sub>2</sub>NHPh][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]");  
borato de trifenilmetilio tetraquispentafluorofenilo ("[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]"); y  
y trispentafluorofenilboro.

Los compuestos activadores iónicos pueden usarse en cantidades que proporcionan una relación molar del metal de transición del grupo 4 y el boro que será de 1:1 a 1:6.

Opcionalmente, se pueden usar mezclas de alquilaluminoxanos y activadores iónicos como activadores para el catalizador de polimerización.

#### El soporte inerte

En la presente invención, el catalizador de fosfinimina está soportado sobre un soporte inerte. El soporte usado en la presente invención puede ser cualquier soporte conocido en la técnica que sea adecuado para su uso con catalizadores de polimerización. Por ejemplo, el soporte puede ser cualquier material de soporte poroso o no poroso, tales como talco, óxidos inorgánicos, cloruros inorgánicos, fosfatos de aluminio (es decir AlPO<sub>4</sub>) y soportes poliméricos (por ejemplo, poliestireno, etc.). Los soportes preferentes incluyen óxidos de metales de los grupos 2, 3, 4, 5, 13 y 14 generalmente, sílice, alúmina, sílice-alúmina, óxido de magnesio, cloruro de magnesio, circonia, titania, arcilla (por ejemplo, montmorillonita) y mezclas de los mismos.

También pueden usarse soportes aglomerados, tales como aglomerados de sílice y arcilla, como soporte en la presente invención.

Los soportes se utilizan generalmente en forma calcinada. Un soporte de óxido inorgánico, por ejemplo, contendrá grupos hidroxilo de superficie ácida que reaccionarán con un catalizador de la polimerización. Antes de usar, el óxido inorgánico puede deshidratarse para eliminar el agua y reducir la concentración de los grupos hidroxilo de la superficie. La calcinación o deshidratación de un soporte es bien conocida en la técnica. En realizaciones de la invención, el soporte se calcina a temperaturas por encima de 200 °C o por encima de 300 °C o por encima de 400 °C o por encima de 500 °C. En otras realizaciones, el soporte se calcina de aproximadamente 500 °C a aproximadamente 1000 °C, o de aproximadamente 600 °C a aproximadamente 900 °C. El soporte resultante puede estar libre de agua adsorbida y puede tener un contenido de hidroxilo superficial de aproximadamente 0,1 a 5 mmol/g de soporte, o de 0,5 a 3 mmol/g. La cantidad de grupos hidroxilo en un soporte de sílice se puede determinar de acuerdo con el método descrito por J. B. Peri y A. L. Hensley Jr., en *J. Phys. Chem.*, 72 (8), 1968, pág. 2926.

El material de soporte, especialmente un óxido inorgánico, tales como sílice, tiene, normalmente, un área superficial de aproximadamente 10 a aproximadamente 700 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poro en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0 cc/g y un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 5 a aproximadamente 500 µm. En una realización específica, el material de soporte tiene un área superficial de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poro en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,5 cc/g y un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 µm. En otra realización específica, el material de soporte tiene un área superficial de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poro en el intervalo de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3,0 cc/g y un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 µm.

El material de soporte, especialmente un óxido inorgánico, tales como sílice, tiene normalmente un tamaño promedio de poro (es decir, diámetro de poro) de aproximadamente 10 a aproximadamente 1000 Angstroms (Å). En una realización específica, el material de soporte tiene un tamaño promedio de poro de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 Å. En otra realización específica, el material de soporte tiene un tamaño promedio de poro de aproximadamente 75 a aproximadamente 350 Å.

El área superficial y el volumen de poros de un soporte se pueden determinar por adsorción de nitrógeno de acuerdo con técnicas B.E.T., que son bien conocidas en la técnica y se describen en el *Journal of the American Chemical Society*, 1939, v 60, pág. 209-319.

Un soporte de sílice que es adecuado para su uso en la presente invención tiene un área superficial alta y es amorfo. A modo de ejemplo, las sílices útiles están disponibles en el mercado como la marca registrada de Sylopol® 958,

955 y 2408 de Davison Catalysts, una división de W. R. Grace y Company y ES-70W de PQ Corporation.

Los soportes de aglomerado que comprenden un mineral de arcilla y un óxido inorgánico se pueden preparar usando un número de técnicas bien conocidas en la materia, que incluyen peletización, extrusión, secado o precipitación, secado por pulverización, conformación en perlas en un tambor de recubrimiento rotatorio y similares. También se puede utilizar una técnica de nodulización. Los métodos para fabricar soportes aglomerados que comprenden un mineral de arcilla y un óxido inorgánico incluyen el secado por pulverización de una suspensión de un mineral de arcilla y un óxido inorgánico. Los métodos para fabricar soportes aglomerados que comprenden un mineral de arcilla y un óxido inorgánico se divulgan en las patentes de Estados Unidos n.º 6.686.306; 6.399.535; 6.734.131; 6.559.090 y 6.968.375.

Un aglomerado de arcilla y óxido inorgánico que es útil en la presente invención puede tener las siguientes propiedades: un área superficial de aproximadamente 20 a aproximadamente 800 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 50 a aproximadamente 600 m<sup>2</sup>/g; partículas con una densidad aparente de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 1 g/ml, preferentemente de aproximadamente 0,20 a aproximadamente 0,75 g/ml; un diámetro promedio de poro de aproximadamente 30 a aproximadamente 300 Angstroms (Å), preferentemente de aproximadamente 60 a 150 Å; un volumen total de poro de aproximadamente 0,10 a aproximadamente 2,0 cc/g, preferentemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,8 cc/g; y un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 4 a 150 micrómetros (µm), preferentemente de aproximadamente 8 a 100 micrómetros.

Opcionalmente, un soporte, por ejemplo un soporte de sílice, se puede tratar con una o más sales del tipo: Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, y Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> como se enseña en la solicitud en trámite junto con la presente 2.716.772 del mismo solicitante. También se contemplan soportes que han sido tratados químicamente de otro modo para su uso con los catalizadores y procesos de la presente invención.

Sin desear quedar ligados a teoría alguna, Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O y ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> puede actuar cada uno como fuente de óxido de circonio (es decir, ZrO<sub>2</sub>) que pueden formarse, por ejemplo, después de emplear las temperaturas de calcinación. Como alternativa, se pueden usar Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O para añadir Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> a un soporte inerte si no se emplean temperaturas de calcinación adecuadamente altas (aquellas que estimulan la formación de óxido de circonio).

La presente invención no se limita a ningún procedimiento particular para soportar un catalizador de fosfinimina o el catalizador. Los procedimientos para depositar un complejo de catalizador de fosfinimina y/o un cocatalizador sobre un soporte son bien conocidos en la técnica (para algunos ejemplos no limitantes de métodos de soporte de catalizador, véase "Supported Catalysts" de James H. Clark y Duncan J. Macquarrie, publicado online el 15 de noviembre de 2002 en Kirk-Othmer Enciclopedia of Chemical Technology Copyright © 2001 de John Wiley & Sons, Inc.; para algunos métodos no limitantes para soportar un catalizador de sitio único, véase la patente de Estados Unidos n.º 5.965.677). Por ejemplo, se puede añadir un catalizador de fosfinimina a un soporte mediante coprecipitación con el material de soporte. Se puede añadir el cocatalizador a un soporte antes y/o después del catalizador de fosfinimina o junto con el catalizador de fosfinimina (es decir, el catalizador de fosfinimina se puede mezclar con un cocatalizador en un disolvente o diluyente adecuado y añadir la mezcla a un soporte). Opcionalmente, el cocatalizador se puede añadir a un catalizador de fosfinimina soportado *in situ* o en ruta a un reactor. El catalizador y/o cocatalizador de fosfinimina puede suspenderse en un diluyente o disolvente adecuado y después añadirse a un soporte. Los disolventes o diluyentes adecuados incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos y aceite mineral. El catalizador de fosfinimina se puede añadir al soporte sólido, en forma de un sólido, solución o suspensión, seguido de la adición del cocatalizador en forma sólida o como una solución o suspensión. El cocatalizador se puede añadir al soporte sólido, en forma de un sólido, solución o suspensión, seguido de la adición del catalizador de fosfinimina en forma sólida o como una solución o suspensión. El catalizador de fosfinimina, el cocatalizador y el soporte se pueden mezclar juntos en presencia o ausencia de un diluyente o disolvente, pero es preferente el uso de diluyente(s) o disolvente(s).

La carga del catalizador de fosfinimina sobre el soporte no está definida específicamente, pero, a modo de ejemplo no limitante, puede ser de aproximadamente 0,005 a 1,0, o de aproximadamente 0,010 a 0,50, o de aproximadamente 0,015 a 0,40, o de aproximadamente 0,015 a 0,035 mmol del catalizador de fosfinimina por gramo de soporte. En otras realizaciones de la invención, la carga del catalizador de fosfinimina sobre el soporte puede ser de aproximadamente 0,020 a 0,031 mmol o de aproximadamente 0,025 a 0,0305 mmol del catalizador de fosfinimina por gramo de soporte.

En realizaciones de la invención, el catalizador de fosfinimina se añadirá al soporte inerte para proporcionar de 0,01 a 10 % en peso de Ti o de 0,05 a 5,0 % en peso de Ti o de 0,05 a 3,0 % en peso de Ti o de 0,10 a 2,0 % en peso de Ti basado en el peso combinado del catalizador de fosfinimina, el soporte inerte y el cocatalizador.

El catalizador de polimerización (olefinas) basado en fosfinimina puede ser alimentado a un sistema reactor de varias maneras. El catalizador puede alimentarse a un reactor en modo seco usando un alimentador de catalizador seco, ejemplos de los cuales son bien conocidos en la técnica. Como alternativa, se puede alimentar un catalizador de polimerización a un reactor como una suspensión en un diluyente adecuado. Los disolventes o diluyentes

adecuados son hidrocarburos inertes bien conocidos por los expertos en la técnica y generalmente incluyen aromáticos, parafinas y cicloparafínicos tales como, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno, ciclohexano, fueloil, isobutano, aceite mineral, queroseno y similares. Ejemplos específicos incluyen, pero sin limitación, hexano, heptanos, isopentano y mezclas de los mismos. Se prefieren los disolventes que no extraerán cantidades apreciables del catalizador de fosfinimina, el cocatalizador o el modificador del catalizador lejos del soporte inerte. Los componentes del catalizador de polimerización (olefinas), que incluyen al menos un catalizador de fosfinimina, al menos un soporte, al menos un cocatalizador y opcionalmente al menos un modificador del catalizador, pueden combinarse fuera de línea y antes de su adición a una zona de polimerización, o pueden combinarse en la ruta a una zona de polimerización.

#### El proceso de polimerización

Los procesos de polimerización de olefinas que son compatibles con la presente invención incluyen procesos de polimerización en fase gaseosa y en fase de suspensión, prefiriéndose los procesos en fase gaseosa. Preferentemente, la copolimerización de etileno con una alfa-olefina se lleva a cabo en la fase gaseosa, en, por ejemplo, un reactor de lecho fluidizado.

Las descripciones detalladas de los procesos de polimerización en suspensión se describen ampliamente en la bibliografía de patentes. Por ejemplo, la polimerización de la forma de partícula, o un proceso en suspensión en el que la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la que el polímero entra en solución se describe en la patente de Estados Unidos n.º 3.248.179. Los procesos en suspensión incluyen aquellos que emplean un reactor de bucle y los que utilizan una pluralidad de reactores agitados en serie, en paralelo o combinaciones de los mismos. Ejemplos no limitantes de procesos en suspensión incluyen procedimientos de bucle continuo o de tanque agitado. Otros ejemplos de procesos en suspensión se describen en la patente de Estados Unidos n.º 4.613.484.

Los procesos en suspensión se llevan a cabo en presencia de un diluyente hidrocarbonado, tal como un alcano (incluyendo isoalcanos), un aromático o un cicloalcano. El diluyente puede ser también el comonomero de alfa-olefina usado en copolimerizaciones. Los diluyentes de alcano incluyen propano, butanos, (es decir normal butano y/o isobutano), pentanos, hexanos, heptanos y octanos. Los monómeros pueden ser solubles en (o miscibles) el diluyente, pero el polímero no (en condiciones de polimerización). La temperatura de polimerización es, preferentemente, de aproximadamente 5 °C a aproximadamente 200 °C, lo más preferentemente de menos de aproximadamente 120 °C, normalmente de aproximadamente 10 °C a 100 °C. La temperatura de reacción se selecciona de manera que el copolímero de etileno se produzca en forma de partículas sólidas. La presión de reacción está influida por la elección del diluyente y la temperatura de reacción. Por ejemplo, las presiones pueden variar de 15 a 45 atmósferas (de aproximadamente 220 a 660 psi o de aproximadamente 1500 a aproximadamente 4600 kPa) cuando se usa isobutano como diluyente (véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos n.º 4.325.849) hasta aproximadamente el doble (es decir de 30 a 90 atmósferas, de aproximadamente 440 a 1300 psi o de aproximadamente 3000 - -9100 kPa) cuando se usa propano (véase la patente de Estados Unidos n.º 5.684.097). La presión en un proceso en suspensión debe mantenerse suficientemente alta para mantener al menos parte del monómero de etileno en la fase líquida. La reacción normalmente tiene lugar en un reactor de bucle cerrado revestido que tiene un agitador interno (por ejemplo, un impulsor) y al menos una pata de sedimentación. El catalizador, los monómeros y los diluyentes se alimentan al reactor como líquidos o suspensiones. La suspensión circula a través del reactor y la camisa se usa para controlar la temperatura del reactor. A través de una serie de válvulas de descarga, la suspensión entra en una pata de sedimentación y luego se deja bajar la presión para mover el diluyente y los monómeros sin reaccionar y recuperar el polímero, por lo general en un ciclón. El diluyente y los monómeros sin reaccionar se recuperan y se reciclan de nuevo al reactor.

Un proceso de polimerización en fase gaseosa se lleva a cabo normalmente en un reactor de lecho fluidizado. Tales procesos en fase gaseosa se describen ampliamente en la literatura (véanse, por ejemplo las patentes de Estados Unidos n.º 4.543.399; 4.588.790; 5.028.670; 5.317.036; 5.352.749; 5.405.922; 5.436.304; 5.433.471; 5.462.999; 5.616.661 y 5.668.228). En general, un reactor de polimerización en fase gaseosa en lecho fluidizado emplea un "lecho" de polímero y catalizador que se fluidiza mediante un flujo de monómero y otros componentes opcionales que son, al menos parcialmente, gaseosos. El calor se genera por la entalpía de la polimerización del monómero (y el comonomero o comonomeros opcionales) que fluye a través del lecho. El monómero sin reaccionar y otros componentes gaseosos opcionales salen del lecho fluidizado y entran en contacto con un sistema de enfriamiento para eliminar este calor. La corriente de gas enfriada, incluidos el comonomero y otros componentes opcionales (tales como líquidos condensables), se vuelve a hacer circular a continuación a través de la zona de polimerización, junto con el monómero de "formación" para reemplazar el que se polimerizó en el pase anterior. Simultáneamente, el producto polimérico se retira del reactor. Como apreciarán los expertos en la materia, la naturaleza "fluidizada" del lecho de polimerización ayuda a distribuir/mezclar uniformemente el calor de la reacción y minimizar así la formación de gradientes de temperatura localizados.

La presión del reactor en un proceso en fase gaseosa puede variar desde aproximadamente la presión atmosférica hasta aproximadamente 600 psig. En otra realización, la presión puede variar de aproximadamente 100 psig (690 kPa) a aproximadamente 500 psig (3448 kPa). En aún otra realización, la presión puede variar de aproximadamente 200 psig (1379 kPa) a aproximadamente 400 psig (2759 kPa). En otra realización más, la presión puede variar de

aproximadamente 250 psig (1724 kPa) a aproximadamente 350 psig (2414 kPa).

La temperatura del reactor en un proceso en fase gaseosa puede variar de acuerdo con el calor de polimerización como se ha descrito anteriormente. En una realización específica, la temperatura del reactor puede ser de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 130 °C. En otra realización específica, la temperatura del reactor puede ser de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 120 °C. En todavía otra realización específica, la temperatura del reactor puede ser de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 110 °C. En todavía otra realización específica, la temperatura de un proceso en fase gaseosa puede ser de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 100 °C.

El proceso de lecho fluidizado descrito anteriormente está bien adaptado para la preparación de polietileno y copolímero de polietileno. Por lo tanto, los monómeros y comonómeros incluyen etileno y alfa-olefinas C<sub>3-12</sub> que están no sustituidas o sustituidas por hasta dos radicales hidrocarbilo C<sub>1-6</sub>; olefinas aromáticas de vinilo C<sub>8-12</sub> que están no sustituidas o sustituidas por hasta dos sustituyentes seleccionados de entre el grupo que consiste en radicales hidrocarbilo C<sub>1-4</sub>; y diolefinas C<sub>4-12</sub> s de cadena lineal o cíclicas que están no sustituidas o están sustituidas por una radical hidrocarbilo C<sub>1-4</sub>. Ejemplos ilustrativos no limitantes de alfa-olefinas que se pueden copolimerizar con etileno incluyen uno o más de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno, estireno, alfa metil estireno, p-terc-butil estireno y las olefinas cíclicas de anillo restringido, tales como ciclobuteno, ciclopenteno, dicitropentadieno norborneno, norbornenos sustituidos con hidrocarbilo, norbornenos sustituidos con alqueno y similares (por ejemplo, 5-metilen-2-norborneno y 5-etiliden-2-norborneno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno).

En una realización, la invención se refiere a un proceso de polimerización que implica la polimerización de uno o más de los monómeros y comonómeros, incluyendo etileno solo o en combinación con uno o más comonómeros lineales o ramificados que tienen de 3 a 30 átomos de carbono, preferentemente 3-12 átomos de carbono, más preferentemente de 4 a 8 átomos de carbono. El proceso es particularmente adecuado para las reacciones de copolimerización que implican la polimerización de etileno en combinación con uno o más de los comonómeros, por ejemplo, las alfa-olefinas: propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, estireno y olefinas cíclicas y policíclicas, tales como ciclopenteno, norborneno y ciclohexeno o una combinación de los mismos. Otros comonómeros para su uso con etileno pueden incluir monómeros de vinilo polares, diolefinas tales como 1,3-butadieno, 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, norbornadieno y otros monómeros insaturados que incluyen monómeros de acetileno y aldehído. También se pueden usar alfa-olefinas y polienos o macrómeros superiores. Preferentemente, el comonómero es una alfa-olefina que tiene de 3 a 15 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono y, lo más preferiblemente, de 4 a 10 átomos de carbono.

En una realización de la presente invención, el etileno se copolimeriza con una alfa-olefina que tiene de 3-10 átomos de carbono y el etileno constituye al menos el 75 % en peso de la alimentación total de olefina que entra en el reactor.

En una realización de la presente invención, el etileno se copolimeriza con una alfa-olefina que tiene de 3-10 átomos de carbono y el etileno constituye al menos el 85 % en peso de la alimentación total de olefina que entra en el reactor.

En las realizaciones de la presente invención, el etileno se copolimeriza con propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno.

En una realización de la presente invención, el etileno se copolimeriza con 1-buteno y el etileno constituye al menos el 75 % en peso (es decir, % p) de la alimentación total de olefina que entra en el reactor.

En una realización de la presente invención, el etileno se copolimeriza con 1-hexeno y el etileno constituye al menos el 75 % en peso de la alimentación total de olefina que entra en el reactor.

En una realización de la presente invención, el etileno se copolimeriza con 1-hexeno y el etileno constituye al menos el 85 % en peso de la alimentación total de olefina que entra en el reactor.

Los procesos de polimerización en lecho fluidizado en fase gaseosa pueden emplear un lecho de siembra de polímero en el reactor antes de iniciar el proceso de polimerización. En la presente invención se contempla el uso de un lecho de siembra de polímero que se ha tratado con un modificador de catalizador o un secuestrante opcional (véase a continuación). Además, los productos poliméricos obtenidos usando los catalizadores y procesos de la presente invención se pueden usar como materiales de lecho de siembra de polímero.

#### 60 Secuestrante opcional

Opcionalmente, se añaden secuestrantes al proceso de polimerización. La presente invención se puede llevar a cabo en presencia de cualquier secuestrante o secuestrantes adecuados. Los secuestrantes son bien conocidos en la técnica.

En una realización de la invención, los secuestrantes son compuestos de organoaluminio que tienen la fórmula:

$Al^3(X^3)_n(X^4)_{3-n}$ , en la que  $(X^3)$  es un hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono;  $(X^4)$  se selecciona de entre alcóxido o arilóxido, uno cualquiera de los cuales tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; haluro; o hidruro; y n es un número de 1 a 3, ambos incluidos; o aluminóxanos de hidrocarbilo que tienen la fórmula:  $R^3_2Al^1O(R^3Al^1O)_mAl^1R^3_2$

5 en la que cada  $R^3$  se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en radicales hidrocarbilo  $C_{1-20}$  y m es de 3 a 50. Algunos secuestrantes preferidos no limitantes útiles en la presente invención incluyen triisobutilaluminio, trietilaluminio, trietilaluminio, trimetilaluminio u otros compuestos de aluminio trihidrocarbilo.

10 El secuestrante se puede usar en cualquier cantidad adecuada pero a modo de ejemplos no limitantes solamente, puede estar presente en una cantidad para proporcionar una relación molar de Al:M (en la que M es el metal del compuesto organometálico) de aproximadamente 20 a aproximadamente 2000, o de aproximadamente 50 a aproximadamente 1000, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 500. En general, el secuestrante se añade al reactor antes del catalizador de polimerización y en ausencia de venenos adicionales y con el tiempo se reduce a 0, o se añade de forma continua.

15 Opcionalmente, los secuestrantes pueden soportarse independientemente. Por ejemplo, se puede añadir un óxido inorgánico que se ha tratado con un compuesto de organoaluminio o alquilaluminóxano al reactor de polimerización. El método de adición de los compuestos de organoaluminio o alquilaluminóxano hidrocarbilo al soporte no está definido específicamente y se lleva a cabo mediante procedimientos bien conocidos en la técnica.

20 Opcionalmente se puede añadir un secuestrante al modificador de catalizador antes de alimentar el modificador de catalizador en un reactor o antes de combinar el modificador de catalizador con el catalizador de polimerización (o uno o más de componentes del catalizador de polimerización). Como alternativa, un secuestrante puede combinarse con el modificador del catalizador en la ruta a un reactor de polimerización.

#### 25 Polímero

Las composiciones poliméricas preparadas usando la presente invención son, de la forma más preferente, copolímeros de etileno y una alfa olefina seleccionada entre 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

30 En realizaciones de la invención, la composición de copolímero comprenderá al menos 75 % en peso de unidades de etileno o al menos 80 % en peso de unidades de etileno o al menos 85 % en peso de unidades de etileno, siendo el resto una unidad de alfa -olefina, según el peso de la composición de copolímero.

35 Las propiedades del polímero, tal como el peso molecular promedio ( $M_w$ ,  $M_n$  y  $M_z$ ), la distribución del peso molecular (es decir,  $M_w/M_n$ ), la densidad, los índices de fluidez (por ejemplo,  $I_2$ ,  $I_5$ ,  $I_{21}$ ,  $I_{10}$ ), el índice de fluidez y las relaciones de fluidez (por ejemplo,  $I_{21}/I_2$ ,  $I_{21}/I_5$ ), el índice de la amplitud de la distribución (CDBI), el perfil de TREF, el perfil de distribución de comonómeros, y similares, ya que estos términos se definen más adelante a continuación y, por ejemplo, en la solicitud CA en trámite junto con la presente n.º 2.734.167 (para el mismo Solicitante) no se definen específicamente, pero a modo de ejemplo no limitante únicamente, las composiciones poliméricas preparadas usando la presente invención, pueden tener una densidad de 0,910 g/cc a 0,93 g/cc, un índice de fluidez de 0,5 a 10,0 g/10 min, una relación de fluidez ( $I_{21}/I_2$ ) de 14 a 18, un peso molecular promedio en peso de 40.000 a 140.000 y un perfil de TREF unimodal o bimodal.

#### 45 Distribución de la composición

Los índices que caracterizan los cambios en la "distribución de la composición" del copolímero de etileno incluyen cambios en uno o más de los siguientes:

- 50 A) el índice de amplitud de la distribución de la composición (CDBI) del copolímero de etileno medido usando métodos de fraccionamiento por elución de aumento de temperatura (TREF);  
 B) el porcentaje en peso de un material que eluye a mayor temperatura (es decir, desde 90 °C a 105 °C) observado en el perfil de TREF obtenido para el copolímero de etileno; y  
 55 C) el perfil de distribución del comonómero (es decir, la incorporación del comonómero con respecto al peso molecular) en el copolímero de etileno medido por cromatografía de permeación en gel con detección de infrarrojos por transformada de Fourier (GPC-FTIR).

60 En la presente invención, la distribución de la composición de un copolímero de etileno se altera cambiando al menos uno de los siguientes: a) la cantidad de un modificador de catalizador alimentado a un reactor; b) la cantidad que de modificador del catalizador incluida en un catalizador de polimerización.

En realizaciones de la invención, la cantidad del modificador de catalizador alimentado en un reactor se cambia en al menos 1 ppm (basado en el peso del copolímero producido), preferentemente al menos 2,5 ppm, o al menos 5 ppm, o al menos 10 ppm o al menos 20 ppm o al menos 25 ppm.

65 En realizaciones de la invención, la cantidad de modificador de catalizador alimentado en se cambia de 1 a 100 ppm,



e incluyendo intervalos más estrechos dentro de este intervalo, tales como, pero sin limitación, de 5 a 75 ppm, o de 5 a 50 ppm, o de 5 a 40, o de 5 a 30 ppm, o de 5 a 25 ppm, o de 5 a 20 ppm, o de 5 a 15 ppm, o de 5 a 10 ppm, o de 1 a 25 ppm, o de 1 a 20 ppm o de 1 a 15 ppm o de 1 a 10 ppm, o de 1 a 5 ppm (según el peso del copolímero producido).

5 En realizaciones de la invención, la cantidad de modificador de catalizador incluido en el catalizador de polimerización se cambia en al menos 0,1 % p (según el peso combinado con el catalizador de fosfinimina, el soporte inerte y el cocatalizador), preferentemente al menos 0,25 % p, o al menos 0,5 % p, o al menos 0,75 % p, o al menos 1,0 % p, o al menos 1,5 % p, o al menos 2,0 % p, o al menos 2,5 % p, o al menos 3,0 % p, o al menos 3,5 % p.

10 En realizaciones de la invención, la cantidad de modificador de catalizador incluida en el catalizador de polimerización se cambia de 0,1 a 10 % en peso e incluidos los intervalos más estrechos dentro de este intervalo, tales como, pero sin limitación, de 0,25 a 5,0 % p, o de 0,5 a 5,0 % p, o de 0,25 a 4,5 % p, o de 0,5 a 4,5 % p, o de 0,25 a 4,0 % p, o de 0,5 a 4,0 % p, o de 0,25 a 3,5 % p, o de 0,5 a 3,0 % p, o de 0,25 a 3,0 % p, o de 0,25 a 2,5 % p, o de 0,25 a 2,0 % p, o de 0,25 a 1,5 % p, o de 0,25 a 1,25 % p, o de 0,25 a 1,0 % p (según el peso combinado del catalizador de fosfinimina, el soporte inerte y el cocatalizador).

15 En una realización de la invención, alterar al menos uno de los siguientes: a) la cantidad de modificador de catalizador alimentado en un reactor de fase gaseosa; b) la cantidad de modificador de catalizador presente en el catalizador de polimerización; cambia la distribución de la composición de un copolímero de etileno preparado con el catalizador de polimerización.

20 En una realización de la invención, alterar al menos uno de los siguientes: a) la cantidad de modificador de catalizador alimentado en un reactor de fase gaseosa en 1 ppm o más; b) la cantidad de modificador de catalizador presente en el catalizador de polimerización en 0,25 % en peso o más; cambia la distribución de la composición de un copolímero de etileno preparado con el catalizador de polimerización.

25 En una realización de la invención, la distribución de la composición de un copolímero de etileno se altera polimerizando etileno y al menos una alfa-olefina en un reactor de fase gaseosa en presencia de un catalizador de polimerización cambiando al menos uno de los siguientes: a) una cantidad de modificador de catalizador alimentado al reactor en al menos 2,5 ppm; b) una cantidad de modificador de catalizador presente en el catalizador de polimerización en al menos 0,25 % en peso; en el que el catalizador de polimerización comprende un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte, un cocatalizador y opcionalmente un modificador de catalizador.

30 En una realización de la invención, la distribución de la composición de un copolímero de etileno se altera polimerizando etileno y al menos una alfa-olefina en un reactor de fase gaseosa en presencia de un catalizador de polimerización cambiando al menos uno de los siguientes: a) una cantidad de modificador de catalizador alimentado al reactor en al menos 5 ppm; b) una cantidad de modificador de catalizador presente en el catalizador de polimerización en al menos 0,5 % en peso; en el que el catalizador de polimerización comprende un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte, un cocatalizador y opcionalmente un modificador de catalizador.

35 En una realización de la invención, la distribución de la composición de un copolímero de etileno se altera polimerizando etileno y al menos una alfa-olefina en un reactor de fase gaseosa en presencia de un catalizador de polimerización cambiando al menos uno de los siguientes: a) una cantidad de modificador de catalizador alimentado al reactor en al menos 5 ppm; b) una cantidad de modificador de catalizador presente en el catalizador de polimerización en al menos 1,0 % en peso; en el que el catalizador de polimerización comprende un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte, un cocatalizador y opcionalmente un modificador de catalizador.

40 En una realización de la invención, la distribución de la composición de un copolímero de etileno se altera polimerizando etileno y al menos una alfa-olefina en un reactor de fase gaseosa en presencia de un catalizador de polimerización cambiando al menos uno de los siguientes: a) una cantidad de modificador de catalizador alimentado al reactor en al menos 10 ppm; b) una cantidad de modificador de catalizador presente en el catalizador de polimerización en al menos 1,5 % en peso; en el que el catalizador de polimerización comprende un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte, un cocatalizador y opcionalmente un modificador de catalizador.

45 En una realización de la invención, la distribución de la composición de un copolímero de etileno se altera usando un método que comprende: i) introducir un catalizador de polimerización en un reactor de fase gaseosa, comprendiendo el catalizador de polimerización un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte y un cocatalizador; alimentar de 0 a 100 ppm de un modificador de catalizador al reactor (basado en el peso del copolímero producido), comprendiendo el modificador de catalizador un compuesto que tiene la fórmula:  $R^1R^2_xN((CH_2)_nOH)_y$  en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo que tiene entre 5 y 30 átomos de carbono,  $R^2$  es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, x es 1 o 0, y es 1 cuando x es 1, y es 2 cuando x es 0, cada n es independientemente un número entero de 1 a 30 cuando y es 2, y n es un número entero de 1 a 30 cuando y es 1; y polimerizar etileno y una alfa-olefina en el reactor para dar el copolímero de etileno; en el que la distribución de la composición del copolímero de etileno se altera cambiando la cantidad del modificador del catalizador alimentado al reactor en al menos 5 ppm

(basado en el peso del copolímero producido).

En una realización de la invención, la distribución de la composición de un copolímero de etileno se altera usando un método que comprende: introducir un catalizador de polimerización en un reactor de fase gaseosa, comprendiendo el catalizador de polimerización i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador; e incluyendo, además, de 0 a 10 por ciento en peso de un modificador de catalizador basado en el peso de i), ii) y iii) del catalizador de polimerización, comprendiendo el modificador de catalizador un compuesto que tiene la fórmula  $R^1R^2_xN((CH_2)_nOH)_y$  en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo que tiene entre 5 y 30 átomos de carbono,  $R^2$  es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono,  $x$  es 1 o 0,  $y$  es 1 cuando  $x$  es 1, y es 2 cuando  $x$  es 0, cada  $n$  es independientemente un número entero de 1 a 30 cuando  $y$  es 2, y  $n$  es un número entero de 1 a 30 cuando  $y$  es 1; y polimerizar etileno y una alfa-olefina en el reactor en fase gaseosa, para dar el copolímero de etileno; en el que la distribución de la composición del copolímero de etileno se altera cambiando la cantidad del modificador del catalizador incluido en el catalizador de la polimerización de olefina en al menos 0,25 por ciento en peso (basada en el peso de i), ii) y iii) del catalizador de polimerización).

En una realización de la invención, la distribución de la composición de un copolímero de etileno, se altera usando un método que comprende: introducir un catalizador de polimerización en un reactor de fase gaseosa, comprendiendo el catalizador de la polimerización i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador y, además, incluido de 0 a 10 % en peso de un modificador de catalizador (basado en el peso del catalizador de polimerización); alimentar de 0 a 100 ppm de un modificador de catalizador en el reactor de fase gaseosa (basado en el peso del copolímero producido); y polimerizar etileno y una alfa-olefina en el reactor en fase gaseosa, para dar el copolímero de etileno; en el que el modificador de catalizador incluido en el catalizador de polimerización y el modificador de catalizador alimentado al reactor de fase gaseosa comprende un compuesto que tiene la fórmula:  $R^1R^2_xN((CH_2)_nOH)_y$  en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo que tiene entre 5 y 30 átomos de carbono,  $R^2$  es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono,  $x$  es 1 o 0,  $y$  es 1 cuando  $x$  es 1, y es 2 cuando  $x$  es 0, cada  $n$  es independientemente un número entero de 1 a 30 cuando  $y$  es 2, y  $n$  es un número entero de 1 a 30 cuando  $y$  es 1; y en el que la distribución de la composición del copolímero de etileno se altera cambiando al menos uno de los siguientes: a) la cantidad del modificador de catalizador alimentado al reactor de fase gaseosa en al menos 5 ppm (basado en el peso del copolímero producido); b) la cantidad que el modificador del catalizador incluye en el catalizador de polimerización en al menos un 0,5 % en peso (basado en el peso de i), ii) y iii) del catalizador de polimerización).

En una realización de la invención, el modificador de catalizador incluido en el catalizador de polimerización comprende un tipo diferente de compuesto de amina de cadena larga que el modificador de catalizador alimentado en el reactor de fase gaseosa.

En una realización de la invención, el modificador de catalizador incluido en el catalizador de polimerización comprende el mismo tipo de compuesto de amina de cadena larga que se alimenta en el reactor de fase gaseosa.

En realizaciones de la invención, el modificador de catalizador incluido en el catalizador de polimerización y el modificador de catalizador alimentado en el reactor de fase gaseosa son tipos diferentes de dialcanolaminas de cadena larga o el mismo tipo de dialcanolaminas de cadena larga.

A) Índice de amplitud de la distribución de la composición (CDBI). Los copolímeros de etileno se pueden definir mediante un índice de amplitud de la distribución de la composición (CDBI), que es una medida de cómo se distribuyen los comonomeros (es decir, la "distribución de la composición") en un copolímero de etileno. La definición del índice de amplitud de la distribución de la composición (CDBI) puede encontrarse en la patente de Estados Unidos n.º 5.206.075 y la publicación de PCT WO 93/03093. El CDBI se determina convenientemente usando técnicas que aíslan fracciones de polímero en función de su solubilidad (y, por tanto, su contenido de comonomero). Por ejemplo, se puede usar el fraccionamiento por elución mediante aumento de temperatura (TREF) como se describe en Wild et al. J. Poly. Sci., poli Phys. Ed. Volumen 20, pág. 441, 1982. A partir de la curva de la fracción en peso frente a la distribución de la composición, el CDBI se determina estableciendo el porcentaje en peso de una muestra de copolímero que tiene un contenido de comonomero dentro del 50 % de la mediana del contenido de comonomero a cada lado de la mediana. En general, los copolímeros de etileno con un CDBI de menos de aproximadamente 50 % se consideran copolímeros "ramificados de forma heterogénea" con respecto a la ramificación de cadena corta. Tales materiales ramificados heterogéneamente pueden incluir una fracción altamente ramificada, una fracción de ramificación media y una fracción de densidad más alta que tiene poca o ninguna ramificación de cadena corta. En cambio, los copolímeros de etileno que tienen un CDBI superior a aproximadamente 50 % se consideran copolímeros "ramificados de forma homogénea" con respecto a la ramificación de cadena corta en los que la mayoría de las cadenas poliméricas pueden tener un grado similar de ramificación.

En una realización de la invención, el índice de amplitud de la distribución de la composición (CDBI) de un copolímero de etileno se altera cambiando al menos uno de los siguientes: a) la cantidad de modificador de catalizador alimentado a un reactor; b) la cantidad de modificador de catalizador incluido en el catalizador de polimerización.

En una realización de la invención, el índice de amplitud de la distribución de la composición (CDBI) de un copolímero de etileno se altera cambiando al menos uno de los siguientes: a) la cantidad de modificador de catalizador alimentado en un reactor en 5 ppm o más; b) la cantidad de modificador de catalizador incluido en el catalizador de polimerización en 0,25 % en peso o más.

5

En una realización de la invención, el índice de amplitud de la distribución de la composición (CDBI) de un copolímero de etileno se altera cambiando al menos uno de los siguientes: a) la cantidad de modificador de catalizador alimentado en un reactor en 5 ppm o más; b) la cantidad de modificador de catalizador incluido en el catalizador de polimerización en 0,5 % en peso o más.

10

En una realización de la invención, el índice de amplitud de la distribución de la composición (CDBI) de un copolímero de etileno se altera en más del 1 % cambiando al menos uno de los siguientes: a) la cantidad de modificador de catalizador alimentado en un reactor en 10 ppm o más; b) la cantidad de modificador de catalizador incluido en el catalizador de polimerización en 1,0 % en peso o más.

15

En una realización de la invención, alterar la cantidad de modificador de catalizador alimentado en un reactor de polimerización cambia el índice de amplitud de la distribución de la composición (medido mediante TREF) de un copolímero de etileno preparado con un catalizador de polimerización de olefina, que comprende: un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte y un cocatalizador.

20

En una realización de la invención, alterar la cantidad de modificador de catalizador alimentado en un reactor de polimerización en al menos 5 ppm (según el peso del copolímero producido) cambia el índice de amplitud de la distribución de la composición (medido mediante TREF) de un copolímero de etileno preparado con un catalizador de polimerización de olefina, que comprende: un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte y un cocatalizador.

25

En una realización de la invención, alterar la cantidad de modificador de catalizador alimentado en un reactor de polimerización en al menos 10 ppm (según el peso del copolímero producido) cambia el índice de amplitud de la distribución de la composición (medido mediante TREF) de un copolímero de etileno preparado con un catalizador de polimerización de olefina, que comprende: un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte y un cocatalizador.

30

En una realización de la invención, aumentando la cantidad de modificador de catalizador alimentado en un reactor de polimerización en al menos 5 ppm (según el peso del copolímero producido) aumenta el índice de amplitud de la distribución de la composición (medido mediante TREF) de un copolímero de etileno preparado con un catalizador de polimerización de olefina, que comprende: un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte y un cocatalizador.

35

En una realización de la invención, disminuyendo la cantidad de modificador de catalizador alimentado en un reactor de polimerización en al menos 5 ppm (según el peso del copolímero producido) disminuye el índice de amplitud de la distribución de la composición (medido mediante TREF) de un copolímero de etileno preparado con un catalizador de polimerización de olefina, que comprende: un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte y un cocatalizador.

40

En una realización de la invención, alterar la cantidad de modificador de catalizador alimentado en un reactor de polimerización cambia el índice de amplitud distribución de la composición (medido mediante TREF) de un copolímero de etileno preparado en presencia de 0 a 100 ppm de modificador de catalizador (es decir, la cantidad total de modificador de catalizador alimentado directamente en el reactor, según el peso de copolímero producido) con un catalizador de polimerización de olefina que comprende: un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte, un cocatalizador y opcionalmente un modificador de catalizador.

45

En una realización de la invención, alterar la cantidad de modificador de catalizador alimentado en un reactor de polimerización en al menos 5 ppm (según el peso del copolímero producido) cambia el índice de amplitud distribución de la composición (medido mediante TREF) de un copolímero de etileno preparado en presencia de 0 a 100 ppm de modificador de catalizador (es decir, la cantidad total de modificador de catalizador alimentado directamente en el reactor, según el peso de copolímero producido) con un catalizador de polimerización de olefina que comprende: un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte, un cocatalizador y opcionalmente un modificador de catalizador.

50

En una realización de la invención, aumentando la cantidad de modificador de catalizador alimentado en un reactor de polimerización en al menos 5 ppm (según el peso del copolímero producido) aumenta el índice de amplitud distribución de la composición (medido mediante TREF) de un copolímero de etileno preparado en presencia de 0 a 100 ppm de modificador de catalizador (es decir, la cantidad total de modificador de catalizador alimentado directamente en el reactor, según el peso de copolímero producido) con un catalizador de polimerización de olefina que comprende: un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte, un cocatalizador y opcionalmente un modificador de catalizador.

60

En una realización de la invención, disminuyendo la cantidad de modificador de catalizador alimentado en un reactor de polimerización en al menos 5 ppm (según el peso del copolímero producido) disminuye el índice de amplitud distribución de la composición (medido mediante TREF) de un copolímero de etileno preparado en presencia de 0 a

65

100 ppm de modificador de catalizador (es decir, la cantidad total de modificador de catalizador alimentado directamente en el reactor, según el peso de copolímero producido) con un catalizador de polimerización de olefina que comprende: un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte, un cocatalizador y opcionalmente un modificador de catalizador.

5 En realizaciones de la invención, un copolímero de etileno preparado en presencia de 15 a 35 ppm de modificador de catalizador (es decir, la cantidad total de modificador de catalizador alimentado directamente al reactor, basado en el peso del copolímero producido) con un catalizador de polimerización que comprende: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte y iii) un cocatalizador; tiene un índice de amplitud de la distribución del comonomero al menos un 3 % o al menos un 5 % o al menos un 7 % (medido mediante TREF) mayor que un copolímero de etileno preparado en ausencia de un modificador de catalizador (directamente añadido en el reactor) con un catalizador que comprende: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador.

15 En una realización de la invención, alterar la cantidad de modificador de catalizador presente en el catalizador de polimerización que comprende: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador que incluye además de 0 a 10% en peso de un modificador de catalizador (basado en el peso del catalizador de polimerización) cambia el índice de amplitud de distribución de comonomero (medido mediante TREF) de un copolímero de etileno preparado con el catalizador de polimerización.

20 En una realización de la invención, alterar la cantidad de modificador de catalizador presente en el catalizador de polimerización que comprende: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador y que incluye, además, de 0 a 6,0 % en peso de un modificador de catalizador (basado en el peso del catalizador de polimerización) en al menos 0,50 % en peso, cambia el índice de amplitud de la distribución del comonomero (medido mediante TREF) de un copolímero de etileno preparado con el catalizador de polimerización.

25 En una realización de la invención, aumentar la cantidad de modificador de catalizador presente en un catalizador de polimerización de olefinas que comprende: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador y que incluye, además, de 0 a 6,0 % en peso de un modificador de catalizador (basado en el peso del catalizador de polimerización) en al menos 0,5 % en peso, aumenta el índice de amplitud de la distribución del comonomero (medido mediante TREF) de un copolímero de etileno preparado con el catalizador de polimerización.

30 En una realización de la invención, disminuir la cantidad de modificador de catalizador presente en un catalizador de polimerización de olefinas que comprende: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador y que incluye, además, de 0 a 6,0 % en peso de un modificador de catalizador (basado en el peso del catalizador de polimerización) en al menos 0,5 % en peso, disminuye el índice de amplitud de la distribución del comonomero (medido mediante TREF) de un copolímero de etileno preparado con el catalizador de polimerización.

40 En una realización de la invención, alterar la cantidad de modificador de catalizador presente en el catalizador de polimerización que comprende: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador y que incluye, además, de 0 a 4,5 % en peso de un modificador de catalizador (basado en el peso del catalizador de polimerización) en al menos 0,5 % en peso, cambia el índice de amplitud de la distribución del comonomero (medido mediante TREF) de un copolímero de etileno preparado con el catalizador de polimerización.

45 En una realización de la invención, aumentar la cantidad de modificador de catalizador presente en un catalizador de polimerización de olefinas que comprende: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador y que incluye, además, de 0 a 4,5 % en peso de un modificador de catalizador (basado en el peso del catalizador de polimerización) en al menos 1,0 % en peso, aumenta el índice de amplitud de la distribución del comonomero (medido mediante TREF) de un copolímero de etileno preparado con el catalizador de polimerización.

50 En una realización de la invención, disminuir la cantidad de modificador de catalizador presente en un catalizador de polimerización de olefinas que comprende: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador y que incluye, además, de 0 a 4,5 % en peso de un modificador de catalizador (basado en el peso del catalizador de polimerización) en al menos 1,0 % en peso, disminuye el índice de amplitud de la distribución del comonomero (medido mediante TREF) de un copolímero de etileno preparado con el catalizador de polimerización.

55 En realizaciones de la invención, un copolímero de etileno preparado con un catalizador de polimerización que comprende: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador y, que además incluye, de 0,5 a 4,5 % en peso de un modificador de catalizador (basado en el peso del catalizador de polimerización); tiene un índice de amplitud de la distribución del comonomero de al menos el 3 % o al menos el 5 % o al menos el 7 % (medido mediante TREF) más alto que un copolímero de etileno hecho con un catalizador que comprende: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador, pero no un modificador del catalizador.

65 En una realización de la invención, el índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI) de un copolímero de etileno se altera usando un método que comprende: i) introducir un catalizador de polimerización en un reactor de fase gaseosa, comprendiendo el catalizador de polimerización un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte y un cocatalizador; alimentar de 0 a 100 ppm de un modificador de catalizador al reactor (basado en el peso del

copolímero producido), comprendiendo el modificador de catalizador un compuesto que tiene la fórmula:  $R^1R^2_xN((CH_2)_nOH)_y$  en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo que tiene entre 5 y 30 átomos de carbono,  $R^2$  es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono,  $x$  es 1 o 0,  $y$  es 1 cuando  $x$  es 1, y es 2 cuando  $x$  es 0, cada  $n$  es independientemente un número entero de 1 a 30 cuando  $y$  es 2, y  $n$  es un número entero de 1 a 30 cuando  $y$  es 1; y polimerizar etileno y una alfa-olefina en el reactor para dar el copolímero de etileno; en el que el índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI) del copolímero de etileno se altera cambiando la cantidad del modificador del catalizador alimentado al reactor en al menos 5 ppm (basado en el peso del copolímero producido).

10 En una realización de la invención, el índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI) de un copolímero de etileno se altera usando un método que comprende: introducir un catalizador de polimerización en un reactor de fase gaseosa, comprendiendo el catalizador de polimerización i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador; e incluyendo, además, de 0 a 10 por ciento en peso de un modificador de catalizador basado en el peso de i), ii) y iii) del catalizador de polimerización, comprendiendo el modificador de catalizador un compuesto que tiene la fórmula  $R^1R^2_xN((CH_2)_nOH)_y$  en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo que tiene entre 5 y 30 átomos de carbono,  $R^2$  es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono,  $x$  es 1 o 0,  $y$  es 1 cuando  $x$  es 1, y es 2 cuando  $x$  es 0, cada  $n$  es independientemente un número entero de 1 a 30 cuando  $y$  es 2, y  $n$  es un número entero de 1 a 30 cuando  $y$  es 1; y polimerizar etileno y una alfa-olefina en el reactor en fase gaseosa, para dar el copolímero de etileno; en el que el índice de amplitud de la distribución de la composición (CDBI) del copolímero de etileno se altera cambiando la cantidad del modificador del catalizador incluido en el catalizador de la polimerización de olefina en al menos 0,25 por ciento en peso (basado en el peso del catalizador de polimerización).

25 En una realización de la invención, el índice de amplitud de la distribución de la composición (CDBI) de un copolímero de etileno, se altera usando un método que comprende: introducir un catalizador de polimerización en un reactor de fase gaseosa, comprendiendo el catalizador de la polimerización i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador y, además, incluyendo de 0 a 10 % en peso de un modificador de catalizador; alimentar de 0 a 100 ppm de un modificador de catalizador en el reactor de fase gaseosa (basado en el peso del copolímero producido); y polimerizar etileno y una alfa-olefina en el reactor en fase gaseosa, para dar el copolímero de etileno; en el que el modificador de catalizador incluido en el catalizador de polimerización y el modificador de catalizador alimentado al reactor de fase gaseosa comprende un compuesto que tiene la fórmula:  $R^1R^2_xN((CH_2)_nOH)_y$  en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo que tiene entre 5 y 30 átomos de carbono,  $R^2$  es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono,  $x$  es 1 o 0,  $y$  es 1 cuando  $x$  es 1, y es 2 cuando  $x$  es 0, cada  $n$  es independientemente un número entero de 1 a 30 cuando  $y$  es 2, y  $n$  es un número entero de 1 a 30 cuando  $y$  es 1; y en el que el índice de amplitud de la distribución de la composición (CDBI) del copolímero de etileno se altera cambiando al menos uno de los siguientes: a) la cantidad del modificador de catalizador alimentado al reactor de fase gaseosa en al menos 5 ppm (basado en el peso del copolímero producido); b) la cantidad que el modificador del catalizador incluye en el catalizador de polimerización en al menos un 0,5 % en peso (basado en el peso de i), ii) y iii) del catalizador de polimerización).

40 B) El porcentaje en peso de un material de elución a alta temperatura. Un copolímero de etileno se puede definir mediante un porcentaje en peso de un material que eluye a mayor temperatura (es decir, de 90 °C a 105 °C) observado en el perfil de TREF. La cantidad de copolímero que eluye a una temperatura de 90 °C a 105 °C es otra indicación de cómo se distribuyen los comonomeros (es decir, la "distribución de la composición") en un copolímero de etileno.

45 En una realización de la invención, el porcentaje en peso de una fracción de copolímero de etileno (basada en el peso del copolímero) que eluye de 90 °C a 105 °C en un análisis TREF se altera cambiando al menos uno de los siguientes: i) la cantidad de modificador de catalizador alimentado a un reactor; ii) la cantidad de modificador de catalizador presente en el catalizador de polimerización.

50 En una realización de la invención, el porcentaje en peso de una fracción de copolímero de etileno (basada en el peso del copolímero) que eluye de 90 °C a 105 °C en un análisis TREF se altera cambiando al menos uno de los siguientes: a) la cantidad de modificador de catalizador alimentado en un reactor en 5 ppm o más; b) la cantidad de modificador de catalizador presente en el catalizador de polimerización en 0,25 % en peso o más.

55 En una realización de la invención, el porcentaje en peso de una fracción de copolímero de etileno (basada en el peso del copolímero) que eluye de 90 °C a 105 °C en un análisis TREF se altera cambiando al menos uno de los siguientes: a) la cantidad de modificador de catalizador alimentado en un reactor en 5 ppm o más; b) la cantidad de modificador de catalizador presente en el catalizador de polimerización en 0,5 % en peso o más.

60 En una realización de la invención, el porcentaje en peso de una fracción de copolímero de etileno (basada en el peso del copolímero) que eluye de 90 °C a 105 °C en un análisis TREF se altera en al menos un 1 % cambiando al menos uno de los siguientes: a) la cantidad de modificador de catalizador alimentado en un reactor en 10 ppm o más; b) la cantidad de modificador de catalizador presente en el catalizador de polimerización en 1,0 % en peso o más.

65

5 En una realización de la invención, alterar la cantidad de modificador de catalizador alimentado a un reactor de polimerización cambia el porcentaje en peso de una fracción de copolímero de etileno (basado en el peso del copolímero) que eluye a de 90 °C a 105 °C en un análisis de TREF, en el que el copolímero está hecho con un catalizador de polimerización de olefinas que comprende: un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte y un cocatalizador.

10 En una realización de la invención, alterar la cantidad de modificador de catalizador alimentado a un reactor de polimerización en al menos 5 ppm (basado en el peso del copolímero producido) cambia el porcentaje en peso de una fracción de copolímero de etileno (basada en el peso del copolímero) que eluye a de 90 °C a 105 °C en un análisis de TREF, en el que el copolímero está hecho con un catalizador de polimerización de olefinas que comprende: un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte y un cocatalizador.

15 En una realización de la invención, alterar la cantidad de modificador de catalizador alimentado a un reactor de polimerización en al menos 10 ppm (basado en el peso del copolímero producido) cambia el porcentaje en peso de una fracción de copolímero de etileno (basada en el peso del copolímero) que eluye a de 90 °C a 105 °C en un análisis de TREF, en el que el copolímero está hecho con un catalizador de polimerización de olefinas que comprende: un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte y un cocatalizador.

20 En una realización de la invención, aumentar la cantidad de modificador de catalizador alimentado a un reactor de polimerización en al menos 5 ppm (basado en el peso del copolímero producido) disminuye el porcentaje en peso de una fracción de copolímero de etileno (basada en el peso del copolímero) que eluye a de 90 °C a 105 °C en un análisis de TREF, en el que el copolímero está hecho con un catalizador de polimerización de olefinas que comprende: un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte y un cocatalizador.

25 En una realización de la invención, disminuir la cantidad de modificador de catalizador alimentado a un reactor de polimerización en al menos 5 ppm (basado en el peso del copolímero producido) aumenta el porcentaje en peso de una fracción de copolímero de etileno (basada en el peso del copolímero) que eluye a de 90 °C a 105 °C en un análisis de TREF, en el que el copolímero está hecho con un catalizador de polimerización de olefinas que comprende: un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte y un cocatalizador.

30 En una realización de la invención, alterar la cantidad de modificador de catalizador alimentado a un reactor de polimerización (basado en el peso del copolímero producido) cambia el porcentaje en peso de una fracción de copolímero de etileno (basada en el peso del copolímero) que eluye a de 90 °C a 105 °C en un análisis de TREF, en el que el copolímero está hecho en presencia de 0 a 100 ppm del modificador de catalizador (es decir, la cantidad total de modificador de catalizador alimentada directamente en el reactor, según el peso de copolímero producido) con un catalizador de polimerización de olefina que comprende: un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte, un cocatalizador y opcionalmente un modificador de catalizador.

35 En una realización de la invención, alterar la cantidad de modificador de catalizador alimentado a un reactor de polimerización en al menos 5 ppm (basado en el peso del copolímero producido) cambia el porcentaje en peso de una fracción de copolímero de etileno (basada en el peso del copolímero) que eluye a de 90 °C a 105 °C en un análisis de TREF, en el que el copolímero está hecho en presencia de 0 a 100 ppm del modificador de catalizador (es decir, la cantidad total de modificador de catalizador alimentada directamente en el reactor, según el peso de copolímero producido) con un catalizador de polimerización de olefina que comprende: un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte, un cocatalizador y opcionalmente un modificador de catalizador.

40 En una realización de la invención, aumentar la cantidad de modificador de catalizador alimentado a un reactor de polimerización en al menos 5 ppm (basado en el peso del copolímero producido) disminuye el porcentaje en peso de una fracción de copolímero de etileno (basada en el peso del copolímero) que eluye a de 90 °C a 105 °C en un análisis de TREF, en el que el copolímero está hecho en presencia de 0 a 100 ppm del modificador de catalizador (es decir, la cantidad total de modificador de catalizador alimentada directamente en el reactor, según el peso de copolímero producido) con un catalizador de polimerización de olefina que comprende: un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte, un cocatalizador y opcionalmente un modificador de catalizador.

45 En una realización de la invención, disminuir la cantidad de modificador de catalizador alimentado a un reactor de polimerización en al menos 5 ppm (basado en el peso del copolímero producido) aumenta el porcentaje en peso de una fracción de copolímero de etileno (basada en el peso del copolímero) que eluye a de 90 °C a 105 °C en un análisis de TREF, en el que el copolímero está hecho en presencia de 0 a 100 ppm del modificador de catalizador (es decir, la cantidad total de modificador de catalizador alimentada directamente en el reactor, según el peso de copolímero producido) con un catalizador de polimerización de olefina que comprende: un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte, un cocatalizador y opcionalmente un modificador de catalizador.

50 En realizaciones de la invención, un copolímero de etileno preparado en presencia de 15 a 35 ppm de modificador de catalizador (es decir, la cantidad total de modificador de catalizador alimentado directamente al reactor, basado en el peso del copolímero producido) con un catalizador de polimerización que comprende: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte y iii) un cocatalizador; tiene un porcentaje en peso de una fracción de copolímero de

etileno (basada en el peso del copolímero) que eluye de 90 °C a 105 °C en un análisis TREF que es al menos un 1 % o al menos un 2 % o al menos un 3 % mayor que en un copolímero de etileno hecho con un catalizador que comprende: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador, pero en ausencia de modificador de catalizador (que se alimenta al reactor).

5 En una realización de la invención, alterar la cantidad de un modificador de catalizador presente en el catalizador de polimerización que comprende: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador y que además incluye de 0 a 10 % en peso de un modificador de catalizador (basado en el peso del catalizador de polimerización) cambia el porcentaje en peso de una fracción de copolímero de etileno (basado en el peso del  
10 copolímero) que eluye a una temperatura de 90 °C a 105 °C en un análisis TREF de un copolímero de etileno hecho con el catalizador de polimerización.

15 En una realización de la invención, alterar la cantidad de modificador de catalizador presente en un catalizador de polimerización de olefinas que comprende: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador y que incluye, además, de 0 a 6,0 % en peso de un modificador de catalizador (basado en el peso del catalizador de polimerización) en al menos 0,5 % en peso, cambia el porcentaje en peso de una fracción de copolímero de etileno (basada en el peso del copolímero) que eluye de 90 °C a 105 °C en un análisis TREF de un copolímero de etileno hecho con el catalizadores de polimerización.

20 En una realización de la invención, aumentar la cantidad de modificador de catalizador presente en un catalizador de polimerización de olefinas que comprende: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador y que incluye, además, de 0 a 6,0 % en peso de un modificador de catalizador (basado en el peso del catalizador de polimerización) en al menos 0,5 % en peso, disminuye el porcentaje en peso de una fracción de copolímero de etileno (basada en el peso del copolímero) que eluye de 90 °C a 105 °C en un análisis TREF de un copolímero de  
25 etileno hecho con el catalizadores de polimerización.

30 En una realización de la invención, disminuir la cantidad de modificador de catalizador presente en un catalizador de polimerización de olefinas que comprende: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador y que incluye, además, de 0 a 6,0 % en peso de un modificador de catalizador (basado en el peso del catalizador de polimerización) en al menos 0,5 % en peso, aumenta el porcentaje en peso de una fracción de copolímero de etileno (basada en el peso del copolímero) que eluye de 90 °C a 105 °C en un análisis TREF de un copolímero de etileno hecho con el catalizadores de polimerización.

35 En una realización de la invención, alterar la cantidad de modificador de catalizador presente en el catalizador de polimerización que comprende: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador y que incluye, además, de 0 a 4,5 % en peso de un modificador de catalizador (basado en el peso del catalizador de polimerización) en al menos 0,5 % en peso, cambia el porcentaje en peso de una fracción de copolímero de etileno (basada en el peso del copolímero) que eluye de 90 °C a 105 °C en un análisis TREF de un copolímero de etileno hecho con el catalizadores de polimerización.  
40

45 En una realización de la invención, aumentar la cantidad de modificador de catalizador presente en un catalizador de polimerización de olefinas que comprende: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador y que incluye, además, de 0 a 4,5 % en peso de un modificador de catalizador (basado en el peso del catalizador de polimerización) en al menos 1,0 % en peso, disminuye el porcentaje en peso de una fracción de copolímero de etileno (basada en el peso del copolímero) que eluye de 90 °C a 105 °C en un análisis TREF de un copolímero de etileno hecho con el catalizadores de polimerización.

50 En una realización de la invención, disminuir la cantidad de modificador de catalizador presente en un catalizador de polimerización de olefinas que comprende: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador y que incluye, además, de 0 a 4,5 % en peso de un modificador de catalizador (basado en el peso del catalizador de polimerización) en al menos 1,0 % en peso, aumenta el porcentaje en peso de una fracción de copolímero de etileno (basada en el peso del copolímero) que eluye de 90 °C a 105 °C en un análisis TREF de un copolímero de etileno hecho con el catalizadores de polimerización.

55 En realizaciones de la invención, y copolímero de etileno hecho con un catalizador de polimerización que comprende: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador y que incluye, además, de 0,5 a 4,5 % en peso de un modificador de catalizador (basado en el peso del catalizador de polimerización) tiene un porcentaje en peso al menos un 1 %, 2 % o 3 % menor de una fracción de copolímero de etileno (basado en el peso del copolímero) que eluye a de 90°C a 105°C en un análisis de TREF que un copolímero de etileno preparado con  
60 un catalizador de polimerización que comprende: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador, pero no un modificador del catalizador.

65 En una realización de la invención, el porcentaje en peso de una fracción de copolímero de etileno (basada en el peso del copolímero) que eluye de 90 °C a 105 °C en un análisis de TREF de un copolímero de etileno se cambia usando un método que comprende: i) introducir un catalizador de polimerización en un reactor de fase gaseosa, comprendiendo el catalizador de polimerización un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte y un cocatalizador;

alimentar de 0 a 100 ppm de un modificador de catalizador al reactor (basado en el peso del copolímero producido), comprendiendo el modificador de catalizador un compuesto que tiene la fórmula:  $R^1R^2_xN((CH_2)_nOH)_y$  en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo que tiene entre 5 y 30 átomos de carbono,  $R^2$  es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono,  $x$  es 1 o 0,  $y$  es 1 cuando  $x$  es 1, y es 2 cuando  $x$  es 0, cada  $n$  es independientemente un número entero de 1 a 30 cuando  $y$  es 2, y  $n$  es un número entero de 1 a 30 cuando  $y$  es 1; y polimerizar etileno y una alfa-olefina en el reactor para dar el copolímero de etileno; en el que el porcentaje en peso de una fracción de copolímero de etileno (basada en el peso del copolímero) que eluye a de 90 °C a 105 °C en un análisis de TREF del copolímero de etileno se altera cambiando la cantidad del modificador de catalizador alimentada en el reactor en al menos 5 ppm (basado en el peso del copolímero producido).

En una realización de la invención, el porcentaje en peso de una fracción de copolímero de etileno (basada en el peso del copolímero) que eluye de 90 °C a 105 °C en un análisis de TREF de un copolímero de etileno se cambia usando un método que comprende: introducir un catalizador de polimerización en un reactor de fase gaseosa, comprendiendo el catalizador de polimerización: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador; e incluyendo, además, de 0 a 10 por ciento en peso de un modificador de catalizador basado en el peso de i), ii) y iii) del catalizador de polimerización, comprendiendo el modificador de catalizador un compuesto que tiene la fórmula  $R^1R^2_xN((CH_2)_nOH)_y$  en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo que tiene entre 5 y 30 átomos de carbono,  $R^2$  es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono,  $x$  es 1 o 0, y es 1 cuando  $x$  es 1, y es 2 cuando  $x$  es 0, cada  $n$  es independientemente un número entero de 1 a 30 cuando  $y$  es 2, y  $n$  es un número entero de 1 a 30 cuando  $y$  es 1; y polimerizar etileno y una alfa-olefina en el reactor en fase gaseosa, para dar el copolímero de etileno; en el que el porcentaje en peso de una fracción de copolímero de etileno (basada en el peso del copolímero) que eluye a de 90 °C a 105 °C en un análisis de TREF del copolímero de etileno se altera cambiando la cantidad del modificador de catalizador incluido en el catalizador de polimerización de olefinas en al menos 0,25 por ciento en peso (basado en el peso del catalizador de polimerización).

En una realización de la invención, el porcentaje en peso de una fracción de copolímero de etileno (basada en el peso del copolímero) que eluye de 90 °C a 105 °C en un análisis de TREF de un copolímero de etileno se cambia usando un método que comprende: introducir un catalizador de polimerización en un reactor de fase gaseosa, comprendiendo el catalizador de polimerización: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador y, además, incluido de 0 a 10 % en peso de un modificador de catalizador (basado en el peso del catalizador de polimerización); alimentar de 0 a 100 ppm de un modificador de catalizador en el reactor de fase gaseosa (basado en el peso del copolímero producido); y polimerizar etileno y una alfa-olefina en el reactor en fase gaseosa, para dar el copolímero de etileno; en el que el modificador de catalizador incluido en el catalizador de polimerización y el modificador de catalizador alimentado al reactor de fase gaseosa comprende un compuesto que tiene la fórmula:  $R^1R^2_xN((CH_2)_nOH)_y$  en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo que tiene entre 5 y 30 átomos de carbono,  $R^2$  es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono,  $x$  es 1 o 0, y es 1 cuando  $x$  es 1, y es 2 cuando  $x$  es 0, cada  $n$  es independientemente un número entero de 1 a 30 cuando  $y$  es 2, y  $n$  es un número entero de 1 a 30 cuando  $y$  es 1; y en el que el porcentaje en peso de una fracción de copolímero de etileno (basada en el peso del copolímero) que eluye de 90 °C a 105 °C en un análisis TREF se altera cambiando al menos uno de los siguientes: a) la cantidad del modificador de catalizador alimentado al reactor de fase gaseosa en al menos 5 ppm (basado en el peso del copolímero producido); b) la cantidad que el modificador del catalizador incluye en el catalizador de polimerización en al menos un 0,5 % en peso (basado en el peso de i), ii) y iii) del catalizador de polimerización).

C) Perfil de distribución del comonomero. Los copolímeros de etileno pueden tener varios perfiles de distribución de comonomeros diferentes que representan cómo se distribuyen los comonomeros entre las cadenas poliméricas de diferente pesos moleculares y, por tanto, son una indicación de la "distribución de la composición". El perfil de distribución del comonomero se mide más normalmente usando cromatografía de permeación en gel con detección de infrarrojos por transformada de Fourier (GPC-FTIR). Si la incorporación de comonomero disminuye con el peso molecular, medido usando GPC-FTIR, la distribución se describe como "normal" o "negativa". Si la incorporación de comonomero es aproximadamente constante con el peso molecular, medido usando GPC-FTIR, la distribución del comonomero se describe como "plana". Las expresiones "distribución de comonomero invertida" y "distribución de comonomero parcialmente invertida" significan que en los datos de GPC-FTIR obtenidos para el copolímero, hay uno o más componentes del peso molecular más alto que tienen una incorporación de comonomero mayor que en uno o más segmentos de peso molecular menor. Si la incorporación de comonomero aumenta con el peso molecular, la distribución se describe como "invertida". Cuando la incorporación del comonomero aumenta al aumentar el peso molecular y luego disminuye, la distribución del comonomero se describe como "parcialmente invertida".

En una realización de la invención, el perfil de distribución del comonomero (medido mediante GPC-FTIR) de un copolímero de etileno se altera cambiando al menos uno de los siguientes: a) la cantidad de modificador de catalizador alimentado a un reactor; b) la cantidad de modificador de catalizador presente en el catalizador de polimerización.

En una realización de la invención, el perfil de distribución del comonomero (medido mediante GPC-FTIR) de un copolímero de etileno se altera cambiando al menos uno de los siguientes: a) la cantidad de modificador de



catalizador alimentado en un reactor en 5 ppm o más; b) la cantidad de modificador de catalizador presente en el catalizador de polimerización en 0,25 % en peso o más.

5 En una realización de la invención, el perfil de distribución del comonomero (medido mediante GPC-FTIR) de un copolímero de etileno se altera cambiando al menos uno de los siguientes: a) la cantidad de modificador de catalizador alimentado en un reactor en 5 ppm o más; b) la cantidad de modificador de catalizador presente en el catalizador de polimerización en 0,5 % en peso o más.

10 En una realización de la invención, el perfil de distribución del comonomero (medido mediante GPC-FTIR) de un copolímero de etileno se altera cambiando al menos uno de los siguientes: a) la cantidad de modificador de catalizador alimentado en un reactor en 10 ppm o más; b) la cantidad de modificador de catalizador presente en el catalizador de polimerización en 1,0 % en peso o más.

15 En una realización de la invención, alterar la cantidad de modificador de catalizador alimentado en un reactor de polimerización cambia el perfil de distribución del comonomero (medido mediante GPC-FTIR) de un copolímero de etileno preparado con un catalizador de polimerización de olefinas, que comprende: un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte y un cocatalizador.

20 En una realización de la invención, alterar la cantidad de modificador de catalizador alimentado en un reactor de polimerización en al menos 5 ppm (según el peso del copolímero producido) cambia el perfil de distribución del comonomero (medido mediante GPC-FTIR) de un copolímero de etileno preparado con un catalizador de polimerización de olefinas, que comprende: un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte y un cocatalizador.

25 En una realización de la invención, alterar la cantidad de modificador de catalizador alimentado en un reactor de polimerización en al menos 10 ppm (según el peso del copolímero producido) cambia el perfil de distribución del comonomero (medido mediante GPC-FTIR) de un copolímero de etileno preparado con un catalizador de polimerización de olefinas, que comprende: un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte y un cocatalizador.

30 En una realización de la invención, aumentar la cantidad de modificador de catalizador alimentado en un reactor de polimerización en al menos 5 ppm (según el peso del copolímero producido) aumenta la cantidad de incorporación del comonomero a pesos moleculares más altos con respecto a los pesos moleculares inferiores (medido mediante GPC-FTIR) en un copolímero de etileno preparado con un catalizador de polimerización de olefinas, que comprende: un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte y un cocatalizador.

35 En una realización de la invención, disminuir la cantidad de modificador de catalizador alimentado en un reactor de polimerización en al menos 5 ppm (según el peso del copolímero producido) disminuye la cantidad de incorporación del comonomero a pesos moleculares más altos con respecto a pesos moleculares inferiores (medido mediante GPC-FTIR) en un copolímero de etileno preparado con un catalizador de polimerización de olefinas, que comprende: un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte y un cocatalizador.

40 En una realización de la invención, alterar la cantidad de modificador de catalizador alimentado en un reactor de polimerización (basado en el peso del copolímero producido) cambia el perfil de distribución del comonomero (medido mediante GPC - FTIR) de un copolímero de etileno preparado en presencia de 0 a 100 ppm de modificador de catalizador (es decir, la cantidad total de modificador de catalizador alimentado directamente en el reactor, según el peso de copolímero producido) con un catalizador de polimerización de olefina que comprende: un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte, un cocatalizador y opcionalmente un modificador de catalizador.

45 En una realización de la invención, alterar la cantidad de modificador de catalizador alimentado en un reactor de polimerización en al menos 5 ppm (basado en el peso del copolímero producido) cambia el perfil de distribución del comonomero (medido mediante GPC - FTIR) de un copolímero de etileno preparado en presencia de 0 a 100 ppm de modificador de catalizador (es decir, la cantidad total de modificador de catalizador alimentado directamente en el reactor, según el peso de copolímero producido) con un catalizador de polimerización de olefina que comprende: un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte, un cocatalizador y opcionalmente un modificador de catalizador.

55 En una realización de la invención, aumentar la cantidad de modificador de catalizador alimentado en un reactor de polimerización en al menos 5 ppm (basado en el peso del copolímero producido) aumenta la cantidad de incorporación de comonomero a pesos moleculares más altos con respecto a pesos moleculares menores (medido mediante GPC-FTIR) de un copolímero de etileno preparado en presencia de 0 a 100 ppm de modificador de catalizador (es decir, la cantidad total de modificador de catalizador alimentado directamente en el reactor, según el peso de copolímero producido) con un catalizador de polimerización de olefina que comprende: un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte, un cocatalizador y opcionalmente un modificador de catalizador.

60 En una realización de la invención, disminuir la cantidad de modificador de catalizador alimentado en un reactor de polimerización en al menos 5 ppm (basado en el peso del copolímero producido) disminuye la cantidad de incorporación de comonomero a pesos moleculares más altos con respecto a pesos moleculares menores (medido mediante GPC-FTIR) de un copolímero de etileno preparado en presencia de 0 a 100 ppm de modificador de

catalizador (es decir, la cantidad total de modificador de catalizador alimentado directamente en el reactor, según el peso de copolímero producido) con un catalizador de polimerización de olefina que comprende: un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte, un cocatalizador y opcionalmente un modificador de catalizador.

5 En una realización de la invención, un copolímero de etileno preparado en presencia de 15 a 35 ppm de modificador de catalizador (es decir, la cantidad total de modificador de catalizador alimentado directamente al reactor, basado en el peso del copolímero producido) con un catalizador de polimerización que comprende: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte y iii) un cocatalizador; aumenta la cantidad de incorporación de comonomero a pesos moleculares más altos con respecto a pesos moleculares menores (medido mediante GPC-FTIR) en un  
10 copolímero de etileno preparado con el catalizador de polimerización cuando se compara con un copolímero de etileno preparado con el mismo catalizador de polimerización en ausencia de modificador de catalizador (añadido directamente al reactor).

15 En una realización de la invención, alterar la cantidad de modificador de catalizador presente en el catalizador de polimerización que comprende: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador y que incluye además de 0 a 10% en peso de un modificador de catalizador (basado en el peso del catalizador de polimerización) cambia el perfil de distribución del comonomero (medido mediante GPC -FTIR) de un copolímero de etileno preparado con el catalizador de polimerización.

20 En una realización de la invención, alterar la cantidad de modificador de catalizador presente en el catalizador de polimerización que comprende: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador y que incluye, además, de 0 a 6,0 % en peso de un modificador de catalizador (basado en el peso del catalizador de polimerización) en al menos 0,5 % en peso, cambia el perfil de distribución del comonomero (medido mediante GPC-  
25 FTIR) de un copolímero de etileno preparado con el catalizador de polimerización.

En una realización de la invención, aumentar la cantidad de modificador de catalizador presente en un catalizador de polimerización de olefinas que comprende: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador y que incluye, además, de 0 a 6,0 % en peso de un modificador de catalizador (basado en el peso del catalizador de polimerización) en al menos 0,5 % en peso, aumenta la cantidad de incorporación de comonomero a pesos  
30 moleculares más altos con respecto a pesos moleculares menores (medido mediante GPC-FTIR) en un copolímero de etileno preparado con el catalizador de polimerización.

35 En una realización de la invención, disminuir la cantidad de modificador de catalizador presente en un catalizador de polimerización de olefinas que comprende: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador y que incluye, además, de 0 a 6 % en peso de un modificador de catalizador (basado en el peso del catalizador de polimerización) en al menos 0,5 % en peso, disminuye la cantidad de incorporación de comonomero a pesos moleculares más altos con respecto a pesos moleculares menores (medido mediante GPC-FTIR) en un copolímero de etileno preparado con el catalizador de polimerización.

40 En una realización de la invención, alterar la cantidad de modificador de catalizador presente en el catalizador de polimerización que comprende: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador y que incluye, además, de 0 a 4,5 % en peso de un modificador de catalizador (basado en el peso del catalizador de polimerización) en al menos 0,5 % en peso, cambia el perfil de distribución del comonomero (medido mediante GPC-  
45 FTIR) de un copolímero de etileno preparado con el catalizador de polimerización.

En una realización de la invención, aumentar la cantidad de modificador de catalizador presente en un catalizador de polimerización de olefinas que comprende: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador y que incluye, además, de 0 a 4,5 % en peso de un modificador de catalizador (basado en el peso del catalizador de polimerización) en al menos 1,0 % en peso, aumenta la cantidad de incorporación de comonomero a pesos  
50 moleculares más altos con respecto a pesos moleculares menores (medido mediante GPC-FTIR) en un copolímero de etileno preparado con el catalizador de polimerización.

55 En una realización de la invención, disminuir la cantidad de modificador de catalizador presente en un catalizador de polimerización de olefinas que comprende: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador y que incluye, además, de 0 a 4,5 % en peso de un modificador de catalizador (basado en el peso del catalizador de polimerización) en al menos 1,0 % en peso, disminuye la cantidad de incorporación de comonomero a pesos moleculares más altos con respecto a pesos moleculares menores (medido mediante GPC-FTIR) en un copolímero de etileno preparado con el catalizador de polimerización.

60 En una realización de la invención, un copolímero de etileno preparado con un catalizador de polimerización que comprende: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador y, que además incluye, de 0,5 a 4,5 % en peso de un modificador de catalizador (basado en el peso del catalizador de polimerización); tiene una cantidad incrementada de incorporación de comonomero a pesos moleculares más altos con respecto a pesos moleculares menores (medido mediante GPC-FTIR) en comparación con un copolímero de etileno preparado con el  
65 catalizador de polimerización que comprende: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador, pero no un modificador del catalizador.

En realizaciones de la invención, la inclusión de 0,5 a 4,5 % de un modificador de catalizador en el catalizador de polimerización cambia el perfil de incorporación del comonomero de un copolímero de etileno desde un perfil normal a un perfil plano o desde un perfil plano a un perfil invertido o desde un perfil normal perfil a un perfil invertido.

5 En una realización de la invención, el perfil de distribución del comonomero de un copolímero de etileno se cambia usando un método que comprende: i) introducir un catalizador de polimerización en un reactor de fase gaseosa, comprendiendo el catalizador de polimerización un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte y un cocatalizador; alimentar de 0 a 100 ppm de un modificador de catalizador al reactor (basado en el peso del copolímero producido),  
10 comprendiendo el modificador de catalizador un compuesto que tiene la fórmula:  $R^1R^2_xN((CH_2)_nOH)_y$  en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo que tiene entre 5 y 30 átomos de carbono,  $R^2$  es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, x es 1 o 0, y es 1 cuando x es 1, y es 2 cuando x es 0, cada n es independientemente un número entero de 1 a 30 cuando y es 2, y n es un número entero de 1 a 30 cuando y es 1; y polimerizar etileno y una alfa-olefina en el reactor para dar el copolímero de etileno; en el que el perfil de distribución del comonomero del copolímero de etileno se altera cambiando la cantidad del modificador del catalizador  
15 alimentado al reactor en al menos 5 ppm (basado en el peso del copolímero producido).

En una realización de la invención, el perfil de distribución del comonomero de un copolímero de etileno se cambia usando un método que comprende: introducir un catalizador de polimerización en un reactor de fase gaseosa, comprendiendo el catalizador de polimerización: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un  
20 cocatalizador; e incluyendo, además, de 0 a 10 por ciento en peso de un modificador de catalizador basado en el peso de i), ii) y iii) del catalizador de polimerización, comprendiendo el modificador de catalizador un compuesto que tiene la fórmula  $R^1R^2_xN((CH_2)_nOH)_y$  en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo que tiene entre 5 y 30 átomos de carbono,  $R^2$  es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, x es 1 o 0, y es 1 cuando x es 1, y es 2 cuando x es 0, cada n es independientemente un número entero de 1 a 30 cuando y es 2, y n es un número  
25 entero de 1 a 30 cuando y es 1; y polimerizar etileno y una alfa-olefina en el reactor en fase gaseosa, para dar el copolímero de etileno; en el que el perfil de distribución del comonomero del copolímero de etileno se altera cambiando la cantidad del modificador del catalizador incluido en el catalizador de la polimerización de olefinas en al menos 0,25 por ciento en peso (basado en el peso del catalizador de polimerización).

30 En una realización de la invención, el perfil de distribución del comonomero de un copolímero de etileno se cambia usando un método que comprende: introducir un catalizador de polimerización en un reactor de fase gaseosa, comprendiendo el catalizador de polimerización: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador y, además, incluido de 0 a 10 % en peso de un modificador de catalizador (basado en el peso del catalizador de polimerización); alimentar de 0 a 100 ppm de un modificador de catalizador en el reactor de fase  
35 gaseosa (basado en el peso del copolímero producido); y polimerizar etileno y una alfa-olefina en el reactor en fase gaseosa, para dar el copolímero de etileno; en el que el modificador de catalizador incluido en el catalizador de polimerización y el modificador de catalizador alimentado al reactor de fase gaseosa comprende un compuesto que tiene la fórmula:  $R^1R^2_xN((CH_2)_nOH)_y$  en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo que tiene entre 5 y 30 átomos de carbono,  $R^2$  es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, x es 1 o 0, y es 1 cuando x es 1, y es 2 cuando x es 0, cada n es independientemente un número entero de 1 a 30 cuando y es 2, y n es un número  
40 entero de 1 a 30 cuando y es 1; y en el que el perfil de distribución del comonomero del copolímero de etileno se altera cambiando al menos uno de los siguientes: a) la cantidad del modificador de catalizador alimentado al reactor de fase gaseosa en al menos 5 ppm (basado en el peso del copolímero producido); b) la cantidad que el modificador del catalizador incluye en el catalizador de polimerización en al menos un 0,5 % en peso (basado en el peso de i), ii)  
45 y iii) del catalizador de polimerización).

### Geles

50 Los cambios en la cantidad de modificador de catalizador añadido a un reactor o incluido en el catalizador de polimerización también pueden cambiar el número de geles presentes en las películas hechas de copolímeros de etileno producidos con el catalizador de polimerización. Sin desear quedar ligados a teoría alguna, el cambio en el recuento de gel es, probablemente, el resultado de cambiar la arquitectura del polímero como se representa por la "distribución de la composición" que ya se ha discutido anteriormente.

55 En una realización de la invención, la inclusión de 0,5 a 4,5 por ciento en peso de un modificador de catalizador en el catalizador de polimerización disminuye el número de geles presentes (mediante recuento de gel con OCS) en un molde de película de un copolímero obtenido usando el catalizador de polimerización (con respecto al molde de película de un copolímero obtenido usando un catalizador de polimerización no tratado con un modificador de catalizador).

60 En realizaciones de la invención, la inclusión de 0,5 a 4,5 por ciento en peso de un modificador de catalizador en el catalizador de polimerización disminuye el número de geles presentes en el molde de película de un copolímero obtenido usando el catalizador de polimerización de olefinas, de más de 100 a menos de 10, o de más de 50 a menos de 10, o de más de 20 a menos de 10 según el recuento de gel mediante OCS (con respecto al molde de  
65 película a partir de un copolímero obtenido usando un catalizador de la polimerización, no tratado con un modificador de catalizador).

En una realización de la invención, la adición de un modificador de catalizador a un reactor de polimerización de fase gaseosa disminuye el número de geles presentes en un molde de película de un copolímero obtenido usando un catalizador de polimerización que comprende: i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte y iii) un cocatalizador.

5 En realizaciones de la presente invención, alterar la distribución de la composición de un copolímero de etileno, cambia el número de geles presentes en un molde de película a partir del copolímero de etileno. Los métodos para alterar la distribución de la composición de un copolímero de etileno y, por lo tanto, el número de geles presentes en un molde de película a partir del copolímero de etileno ya se han descrito anteriormente.

## 10 Ejemplos

### Modificador de catalizador

15 Atmer-163™ se obtuvo de CRODA CANADA LTD y se secó sobre tamices moleculares de 3 Å durante varios días antes de su uso. Atmer-163 tiene como su componente principal, una mezcla de dietanolaminas de hidrocarbilo de C13 a C15,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$  en la que x es de 12 a 14.

20 Armostat-1800™ se obtuvo en Akzo Nobel y se purificó secando una solución de tolueno o pentano sobre tamices moleculares de 3 Å durante varios días antes de su uso. Armostat-1800 es principalmente una alcanolamina sustituida de cadena larga que tiene la fórmula:  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ .

### Catalizadores de polimerización

25 Todas las reacciones que implican compuestos sensibles al aire y/o a la humedad se llevaron a cabo bajo nitrógeno usando técnicas estándar de Schlenk y cánula, o en una caja de guantes. Los disolventes de reacción se purificaron usando el sistema descrito por Pangborn et. al. en *Organometallics* 1996, v15, pág. 1518 o se utilizaron directamente después de almacenar sobre tamices moleculares de 4 Å activados. El aluminóxano utilizado fue una solución de MAO al 10 % en tolueno suministrado por Albemarle que se usó tal como se recibió. El soporte utilizado fue sílice Sylopol 2408 obtenido de W.R. Grace. & Co. El soporte se calcinó por fluidización con aire a 200 °C durante 2 horas, seguido de nitrógeno a 600 °C durante 6 horas y se almacenó en nitrógeno. El compuesto catalizador de fosfinimina (1,2- (n-propil)( $\text{C}_6\text{F}_5$ )Cp)Ti(N=P(t-Bu)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub> se preparó de una manera similar al procedimiento dado en la patente de Estados Unidos n.º 7.531.602 (véase el ejemplo 2).

35 Catalizador de polimerización de tipo 1 (Comparativo: sin modificador de catalizador presente): A una suspensión de sílice deshidratada (361,46 g) en tolueno (1400 ml) se añadió un 10 % en peso de la solución de MAO (1004,41 g de 4,5 % en peso de Al en tolueno) durante 35 minutos. El recipiente que contenía MAO se aclaró con tolueno (2 x 50 ml) y se añadió a la mezcla de reacción. La suspensión resultante se agitó con un montaje de agitador superior (200 rpm) durante 2 horas a temperatura ambiente. A esta suspensión se añadió una solución en tolueno (~ 100 ml) de (1,2-(n-propil)( $\text{C}_6\text{F}_5$ )Cp)Ti(N=P(t-Bu)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub> (8,47 g) durante 10 minutos. Puede ser necesario calentar esta solución suavemente a 45 °C durante un breve período (5 minutos) para disolver completamente la molécula. El recipiente que contenía la molécula se aclaró con tolueno (2 x 10 ml) y se añadió a la mezcla de reacción. Después de agitar durante 2 horas (200 rpm) a temperatura ambiente, la suspensión se filtró, se lavó con pentano (2 x 200 ml) y se secó al vacío hasta menos de 1,5 % en peso de residuos volátiles. El catalizador sólido se aisló y se almacenó en nitrógeno hasta su uso posterior.

40 Catalizadores de polimerización de tipo 2 (de la invención: con modificador de catalizador presente): a) 1,5 % en peso de Atmer-163. A una suspensión en pentano (400 ml) del catalizador preparado como se ha indicado anteriormente (100,17 g de catalizador de tipo 1) se añadió Atmer-163 puro (1,55 g). La suspensión se agitó con un montaje de agitador superior (200 rpm) durante 30 minutos a temperatura ambiente, momento en el cual se eliminaron los volátiles al vacío mientras se calienta a 30 °C. El catalizador resultante se secó a menos de 1,5 % en peso de residuos volátiles, se aisló y almacenó en nitrógeno hasta su uso posterior. b) 1,5 % en peso de Aromostat-1800. A una suspensión de sílice deshidratada (58,54 g) en tolueno (240 ml) se añadió una solución al 10 % en peso de MAO (161,89 g de 4,5 % en peso de Al en tolueno) durante 35 minutos. El recipiente que contenía MAO se aclaró con tolueno (2 x 25 ml) y se añadió a la mezcla de reacción. La suspensión resultante se agitó con un montaje de agitador superior (200 rpm) durante 2 horas a temperatura ambiente. A esta suspensión se añadió una solución en tolueno (~ 35 ml) de (1,2-(n-propil)( $\text{C}_6\text{F}_5$ )Cp)Ti(N=P(t-Bu)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub> (0,91 g) durante 10 minutos. Puede ser necesario calentar esta solución suavemente a 45 °C durante un breve período (5 minutos) para disolver completamente la molécula. El recipiente que contenía la molécula se aclaró con tolueno (2 x 10 ml) y se añadió a la mezcla de reacción. Después de agitar durante 2 horas (200 rpm) a temperatura ambiente se añadió a la suspensión una solución en tolueno (20 ml) de Armostat-1800 (1,37 g) que se agitó adicionalmente durante 30 minutos. La suspensión se decantó, se agitó con pentano (100 ml) durante 30 minutos y luego se decantó nuevamente. Esta etapa se repitió una vez más antes de que el catalizador se secase al vacío hasta obtener menos de 1,5 % en peso de residuos volátiles. El catalizador sólido se aisló y se almacenó en nitrógeno hasta su uso posterior. c) 2,5 % en peso de Aromostat-1800. Se preparó un catalizador de polimerización que contenía 2,5 % en peso de Armostat-1800 de forma similar al apartado b) anterior, excepto que se aumentó la cantidad relativa de Armostat-1800 para dar 2,5 % en peso de modificador de catalizador basado en el peso

combinado del catalizador de fosfinimina, el soporte y el cocatalizador, d) 3,5 % en peso de Aromostat-1800. Se preparó un catalizador de polimerización que contenía 3,5 % en peso de Armostat-1800 de forma similar al apartado b) anterior, excepto que se aumentó la cantidad relativa de Armostat-1800 para dar 3,5 % en peso de modificador de catalizador basado en el peso combinado del catalizador de fosfinimina, el soporte y el cocatalizador.

#### Condiciones generales de polimerización

Se llevaron a cabo experimentos continuos de copolimerización en fase gaseosa de etileno/1-hexeno en un reactor a escala técnica de 56,4 l (TSR) en funcionamiento continuo en fase gaseosa (para un ejemplo de un reactor TSR montado véase la solicitud de patente europea n.º 659.773A1). Las polimerizaciones de etileno se realizaron a 80 °C con una presión de funcionamiento total de 300 libras por pulgada cuadrada (psig). Las composiciones de fase gaseosa para etileno, 1-hexeno e hidrógeno se controlaron mediante control de proceso en circuito cerrado a valores de 35-51, 0,5-1,7 y 0,018-0,042 % molar, respectivamente. El nitrógeno constituyó el resto de la mezcla en fase gaseosa (aproximadamente 49 % en moles). La velocidad de producción típica para estas condiciones fue de 2,0 a 3,0 kg de polietileno por hora. Se alimentó el reactor de forma continua con trietilaluminio (TEAL), como una solución al 0,25 % en peso en hexano (solución alimentada a aproximadamente 10 ml/h) con el fin de eliminar las impurezas. El tiempo de residencia en el reactor se mantiene a 1,5-3,0 horas, con un rango de velocidad de producción de 1,5-2,7 kg/h.

El dispositivo dosificador de catalizador utilizado para administrar el catalizador al reactor está equipado con una sonda estática que mide la carga electrostática transportada por el material sólido que pasa a través de tubo monitorizado que conduce el catalizador al reactor.

#### Análisis de polímeros

El índice de fluidez,  $I_2$ , en g/10 min se determinó sobre un Tinius Olsen Plastomer (Modelo MP993) de acuerdo con la condición F de la norma ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 2,16 kilogramos. El índice de fluidez,  $I_{10}$ , se determinó de acuerdo con la condición F de la norma ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 10 kilogramos. El índice de fluidez de carga alta,  $I_{21}$ , en g/10 min se determinó de acuerdo con la condición E de la norma ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 21,6 kilogramos.

La densidad del polímero se determinó en gramos por centímetro cúbico (g/cc) según la norma ASTM D1928.

La información sobre el peso molecular ( $M_w$ ,  $M_n$  y  $M_z$ ) y la distribución del peso molecular ( $M_w/M_n$ ) se analizaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), utilizando un instrumento comercializado con la marca comercial "Waters 150c", con 1,2,4-triclorobenceno como fase móvil a 140 °C. Las muestras se prepararon disolviendo el polímero en este disolvente y se llevaron a cabo sin filtración. Los pesos moleculares se expresan como equivalentes de polietileno con una desviación estándar relativa de 2,9 % para el peso molecular promedio en número (" $M_n$ ") y 5,0 % para el peso molecular promedio en peso (" $M_w$ ").

El punto de fusión máximo ( $T_m$ ) y el porcentaje de cristalinidad de los copolímeros se determinaron usando un analizador térmico TA Instrument DSC Q1000 a 10 °C/min. En una medición de DSC, se aplicó a los polímeros un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento desde la temperatura ambiente hasta 200 °C o viceversa, para minimizar el historial termomecánico asociado con ellos. El punto de fusión y el porcentaje de cristalinidad se determinan mediante la temperatura máxima primaria y el área total bajo la curva de DSC, respectivamente, a partir de los segundos datos de calentamiento. La temperatura máxima de fusión  $T_m$  es el pico de temperatura más alto, cuando dos picos están presentes en un perfil de DSC bimodal (normalmente también teniendo la altura del pico más alta).

Se extrajo una película moldeada por compresión de 0,0035 pulgadas a 50 °C en hexano durante 2 horas. La muestra se volvió a pesar y el contenido extraíble se determinó a partir del cambio relativo en el peso de la muestra de acuerdo con la norma ASTM D5227.

La frecuencia de ramificación de las muestras de copolímero (es decir, la ramificación de cadena corta, SCB por 1000 carbonos) y el contenido de comonómero  $C_6$  (en % en peso) se determinó mediante espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) según el método de la norma ASTM D6645-01. Se utilizó un espectrofotómetro Thermo-Nicolet 750 Magna-IR equipado con el software OMNIC versión 7.2a para las mediciones.

La determinación de la frecuencia de ramificación en función del peso molecular (y, por lo tanto, el perfil de distribución de comonómeros) se llevó a cabo usando cromatografía de permeación en gel a alta temperatura (GPC) y FT-IR del eluyente. Para la calibración se utilizaron patrones de polietileno con un contenido de ramificación conocido, poliestireno e hidrocarburos con un peso molecular conocido.

Para determinar el CDBI, se genera primero una curva de distribución de la solubilidad para el copolímero. Esto se logra utilizando datos adquiridos de la técnica TREF. Esta curva de distribución de la solubilidad es una gráfica de la

fracción en peso del copolímero que se solubiliza en función de la temperatura. Esto se convierte en una curva de distribución acumulativa de la fracción de peso frente al contenido de comonomero, a partir de la cual se determina el CDBI estableciendo el porcentaje en peso de una muestra de copolímero que tiene un contenido de comonomero dentro del 50 % de la mediana del contenido de comonomero a cada lado de la mediana. El porcentaje en peso de una fracción de densidad más alta, (es decir, el % en peso que eluye a 90-105 °C), se determina calculando el área bajo la curva de TREF a una temperatura de elución de 90 a 105 °C. El porcentaje en peso de copolímero que eluye por debajo de 40 °C se puede determinar de manera similar. Con el fin de simplificar la correlación de la composición con la temperatura de elución, se supone que todas las fracciones tienen un  $M_n \geq 15.000$ , en el que  $M_n$  es el peso molecular promedio en número de la fracción. Todas las fracciones de peso molecular bajo presentes representan generalmente una porción trivial del polímero. El resto de esta descripción mantiene esta convención de suponer que todas las fracciones tienen  $M_n \geq 15.000$  en la medición de CDBI.

Método de fraccionamiento de elución por aumento de la temperatura (TREF). Se introdujeron muestras de polímero (de 50 a 150 mg) en el vaso del reactor de una unidad de cristalización-TREF (Polymer ChAR™). El recipiente del reactor se llenó con de 20 a 40 ml de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) y se calentó a la temperatura de disolución deseada (por ejemplo, 150 °C) durante de 1 a 3 horas. A continuación, la solución (0,5 a 1,5 ml) se cargó en la columna TREF llena de perlas de acero inoxidable. Después del equilibrado a una temperatura de estabilización dada (por ejemplo, 110 °C) durante de 30 a 45 minutos, se dejó cristalizar la solución de polímero con un descenso de la temperatura desde la temperatura de estabilización hasta 30 °C (0,1 °C o 0,2 °C/minuto). Después de equilibrar a 30 °C durante 30 minutos, la muestra cristalizada se eluyó con TCB (0,5 o 0,75 ml/minuto) con una pendiente de la temperatura de 30 °C a la temperatura de estabilización (0,25 o 1,0 °C/minuto). La columna de TREF se limpió al final del ciclo durante 30 minutos a la temperatura de disolución. Los datos se procesaron utilizando el software Poly ChAR, la hoja de cálculo Excel y el software de TREF desarrollado internamente.

El procedimiento de TREF descrito anteriormente es bien conocido por los expertos en la técnica y puede usarse para determinar: el perfil general de TREF, el CDBI, el % en peso del copolímero por debajo de 40 °C y el % en peso del copolímero a 90 °C a 105 °C.

#### Procedimiento de recuento de gel

Se usa un sistema de medición de gel OCS en laboratorio, que consiste en una cámara de gel OCS, una unidad de escaneo de película FSA 100, un software de análisis de imagen, una extrusora de línea de colada y una configuración de enrollado de rodillo frío, para determinar la cantidad de geles en una película fundida de 1,0 a 2,0 mil. Para una medición de recuento en gel, se añade una muestra de polímero en una extrusora de 20 mm con un tornillo mezclador de relación de compresión de 3:1 o 4:1 a 60 rpm. La velocidad de arrastre y la temperatura del rodillo de enfriamiento de la línea de película fundida se establecen en 8,0 m/min y de 23 a 30 °C, respectivamente. Las imágenes de la película fundida son tomadas por una cámara OCS de forma continua y la unidad de barrido de película con el software de análisis de imágenes se utiliza para controlar los datos de gel en las imágenes. El recuento de geles en una película fundida se define como el área total de defectos por área total medida y notificada como un valor de ppm total.

#### Resultados de polimerización

Ejemplos 1, 3, 5, 6 y 13 (ciclos basales comparativos). El catalizador de tipo 1 (preparado como se ha descrito anteriormente) se colocó bajo una manta de N<sub>2</sub> y utilizando un alimentador de catalizador seco, se añadió continuamente una pequeña inyección de catalizador en soporte a un reactor a escala técnica a través de un tubo de alimentación. Las condiciones de polimerización en equilibrio se establecieron después de un período de 4 tiempos de residencia. Una vez que se establecieron las condiciones de equilibrio, se midió el nivel de estática en el reactor durante 6 horas usando una sonda estática (Correflow Electrostatic Monitor 3410™ disponible de Progression). La sonda estática se ubicó dentro del reactor de polimerización. También se determinó la temperatura en el reactor durante este tiempo. Se llevaron a cabo varios ciclos similares en diferentes momentos para establecer las condiciones de ciclo basales antes de realizar un ejemplo de la invención (véanse los números de ciclo "basales" 1, 3, 5, 6 y 13 de la Tabla 1). La estática del catalizador sólido que entra en el reactor también se midió dentro del área de medición del catalizador durante el período de 6 horas. Los datos relevantes para estos ejemplos se proporcionan en la Tabla 1.

Ejemplos 2, 4, 7-12 (con modificador de catalizador añadido al catalizador). En cada ciclo de polimerización, Se introdujo un catalizador de polimerización de tipo 2 (cada uno de los catalizadores de tipo 2a-2d de tipo 2, se prepara como se ha descrito anteriormente usando diversas cantidades de un modificador de catalizador) bajo una manta de N<sub>2</sub> y usando un alimentador de catalizador seco, se añadió continuamente una pequeña inyección de catalizador en soporte a un reactor a escala técnica a través de un tubo de alimentación. Las condiciones de polimerización en equilibrio se establecieron después de un período de 4 tiempos de residencia. Una vez que se establecieron las condiciones de equilibrio, se midió el nivel de estática en el reactor durante 6 horas usando una sonda estática (Correflow Electrostatic Monitor 3410 disponible de Progression). La sonda estática se ubicó dentro del reactor de polimerización. También se determinó la temperatura en el reactor durante este tiempo. Los ciclos de polimerización que usan catalizadores de tipo 2 son ciclos de la invención (véanse los ciclos de polimerización "de la invención" n.º

2, 4, 7-12 en la Tabla 1) y se llevaron a cabo poco después de establecer las condiciones basales adecuadas. La estática del catalizador sólido que entra en el reactor también se midió dentro del área de medición del catalizador durante el período de 6 horas. Un examen del producto polimérico obtenido durante cada uno de estos ciclos reveló un polvo que fluye libremente sin trozos o tiras significativos. Los datos relevantes para estos ejemplos se proporcionan en la Tabla 1.

Ejemplos 14 y 15 (con modificador de catalizador añadido al reactor). Para proporcionar una comparación entre la adición de un modificador de catalizador directamente al reactor y la inclusión de un modificador de catalizador en la formulación de catalizador, se realizaron ciclos de polimerización en los que el modificador de catalizador se añadió al reactor directamente, en lugar de incluir el modificador de catalizador en el catalizador de polimerización (véanse los ciclos 14 y 15 "de la invención"). Estos ejemplos se realizaron de una manera análoga a la del Ejemplo 1, excepto porque se establecieron condiciones de polimerización en el equilibrio, se alimentó al reactor con un modificador de catalizador. El modificador de catalizador fue Atmer-163, que se diluyó en hexanos para dar una mezcla al 1 % en peso y se añadió, a través del colector, al reactor. En el Ejemplo 14, se alimentó el reactor con 25 ppm de Atmer-163 (por masa de polímero producido). Una vez que se logró el estado estacionario, la reacción se mantuvo constante durante otros 3-4 tiempos de residencia y, luego, se midió el nivel de estática en el reactor durante 6 horas. Se midió la temperatura en el reactor y se midió la estática del catalizador que entraba en el reactor dentro del área de medición del catalizador durante el período de 6 horas. En el ejemplo 15, se aumentó el nivel de Atmer-163 con que se alimentó el reactor desde 25 ppm a 100 ppm (basado en el peso del polímero producido) y, luego, se midió el nivel de estática durante 6 horas. Se midió la temperatura en el reactor y se midió la estática del catalizador que entraba en el reactor dentro del área de medición del catalizador durante el período de 6 horas. Un examen del producto polimérico obtenido durante la adición de Atmer-163 reveló un polvo de flujo libre sin trozos ni tiras significativos. Los datos relevantes para estos ejemplos se proporcionan en la Tabla 1.

25

TABLA 1

<b>Nivel de estática, productividad del catalizador e intervalo de temperatura del reactor</b>						
<b>Ejemplos (N.º de ciclo de poli.)</b>	<b>Modificador de catalizador en el catalizador</b>	<b>Modificador de catalizador con que se alimenta el reactor</b>	<b>Productividad (g de poli/g cat)</b>	<b>Nivel de estática del catalizador<sup>1</sup></b>	<b>Nivel de estática del reactor<sup>2</sup></b>	<b>Temp. Desviación estándar<sup>3</sup></b>
1 (Basal)	ninguno	ninguno	3209	0,045	0,71	1,2
2 (de la invención)	1,5 % p de Atmer-163	ninguno	4423	0,020	0,39	0,4
3 (Basal)	ninguno	ninguno	4900	0,031	0,63	0,7
4 (de la invención)	1,5 % p de Armostat-1800	ninguno	5346	0,016	0,86 <sup>4</sup>	0,5
5 (Basal)	ninguno	ninguno	3909	0,041	0,43	0,8
6 (Basal)	ninguno	ninguno	4043	0,029	0,42	0,7
7 (de la invención)	1,5 % p de Armostat-1800	ninguno	4238	0,022	0,26	0,4
8 (de la invención)	2,5 % p de Armostat-1800	ninguno	6842	0,023	0,87 <sup>5</sup>	0,3
9 (de la invención)	2,5 % p de Armostat-1800	ninguno	5418	0,023	0,32	0,3
10 (de la invención)	1,5 % p de Armostat-1800	ninguno	5328	0,013	0,26	0,5
11 (de la invención)	3,5 % p de Armostat-1800	ninguno	4751	0,019	0,34	0,3
12 (de la invención)	3,5 % p de Armostat-1800	ninguno	5000	0,016	0,58 <sup>6</sup>	0,6
13 (Basal)	Ninguna	ninguno	3955	0,019	0,47	--
14 (de la invención)	Ninguna	25 ppm de Atmer-163	3653	0,026	0,31	--
15 (de la invención)	Ninguna	100 ppm de Atmer-163	276	0,027	0,29	--

**Nota 1:** El nivel de estática del catalizador que entra en el reactor se midió usando una sonda estática Correstat 3410 durante un período de 6 horas. Para obtener este valor, una señal de estática, en nanoamperios, se registra cada segundo en el tubo de medición del catalizador. Estas señales se transforman en valores positivos al tomar el valor absoluto de cada número. La suma de los valores absolutos se divide por la cantidad de segundos utilizados para calcular la suma; este número se indica en la Tabla 1. **Nota 2:** El nivel de estática de los sólidos en el reactor se midió con una sonda estática Correstat 3410 durante un período de 6 horas. Para obtener este valor, una señal de estática, en nanoamperios, se registra cada segundo en la pared del reactor. Estas señales se transforman en valores positivos al tomar el valor absoluto de cada número. La suma de los valores absolutos se divide por la cantidad de segundos utilizados para calcular la suma; este número se indica en la Tabla 1. **Nota 3:** La desviación estándar en la temperatura. La desviación estándar de la temperatura del reactor es una forma de cuantificar cuánto fluctúa la temperatura del reactor desde la temperatura media o la temperatura de control. Una desviación estándar más pequeña significa menores fluctuaciones de temperatura alrededor de la temperatura de control. Una desviación estándar más grande significa mayores fluctuaciones de temperatura alrededor de la temperatura de control. En el conjunto de datos generado para la patente, la desviación estándar se calculó a lo largo de 10 horas de operación en estado estacionario. **Nota 4:** Este ciclo tuvo una lectura estática del reactor más alta de lo esperado por razones desconocidas. Sin embargo, los inventores observaron que el nivel de estática del catalizador y el tamaño de la desviación de la temperatura son ambos bajos en relación con el caso basal (ciclo n.º 3). **Nota 5:** Durante este ciclo se produjo de forma repentina un aumento inesperado de la estática. El examen del polímero mostró una pequeña cantidad de material con cuerdas que puede haber aumentado artificialmente la medición de la estática total en las últimas 6 horas de este ciclo. Un examen de los niveles de estática previos al pico de estática fue consistente con una medición de la estática total de 0,49 (es decir, durante las 6 horas anteriores). **Nota 6:** Un problema de suministro de presión de etileno creó oscilaciones de presión en el reactor que pueden haber impactado en la medición de la estática del reactor.

Los datos en la tabla 1 muestran que la inclusión de un modificador de catalizador en el catalizador de polimerización puede mejorar la productividad del catalizador y que para mejorar la productividad, las cantidades preferentes de modificador de catalizador añadidas son de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 4,0 % en peso según el peso del catalizador de polimerización.

Los datos proporcionados en la Tabla 1 muestran además que la inclusión de un modificador de catalizador dentro del catalizador de polimerización o alimentar un modificador de catalizador directamente en el reactor reducía al menos uno de: nivel de estática del reactor, nivel de estática del catalizador y desviaciones de temperatura del reactor. Con la excepción del ciclo n.º 8 (en el que se formó una pequeña cantidad de cuerda de polímero; véase la nota 5) el examen visual de todos los productos poliméricos obtenidos usando un catalizador de tipo 2 reveló productos que eran polvos fluidos sin trozos ni tiras significativos. De forma similar, el examen visual del producto polimérico obtenido cuando se añadió un modificador de catalizador directamente en el reactor reveló un producto en polvo con flujo libre. Por lo tanto, los datos muestran que la continuidad y operatividad del reactor mejoran cuando se incluye un modificador del catalizador en la formulación del catalizador de polimerización o cuando se alimenta un modificador de catalizador directamente en la reacción de polimerización.

Además de las mejoras en la operabilidad del reactor, los inventores han descubierto que cambiando la cantidad del modificador de catalizador en el catalizador de polimerización o cambiando la cantidad de modificador de catalizador alimentada al reactor afecta drásticamente a la arquitectura del producto, mientras que no se producen cambios significativos en la densidad polimérica o índice de fluidez,  $I_2$ . Las propiedades del polímero de los copolímeros aislados de los ciclos de polimerización n.º 2, 4, 6, 9, 11 y 14 se proporcionan a continuación en la Tabla 2. La Figura 1 muestra el perfil de distribución de comonomero obtenido mediante GPC-FTIR en un copolímero obtenido de un ciclo basal típico (por ejemplo, n.º de ciclo 6). La Figura 2 muestra el perfil de TREF para un copolímero obtenido de un ciclo basal típico (n.º de ciclo 6).

**TABLA 2**

<b>Propiedades del polímero</b>						
<b>N.º de ciclo de poli.</b>	<b>6</b>	<b>14</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>9</b>	<b>11</b>
Modificador de catalizador en el catalizador	ninguno	Ninguna	1,5 % p de Atmer-163	1,5 % p de Armostat-1800	2,5 % p de Armostat-1800	3,5 % p de Armostat-1800
Modificador de catalizador con que se alimenta el reactor	ninguno	25 ppm de Atmer-163	ninguno	Ninguna	ninguno	ninguno
densidad (g/cc)	0,9182	0,9174	0,9189	0,9180	0,9186	0,9185
$I_2$ (g/10 min)	1,01	1,03	0,89	1,03	0,90	0,93
$I_{10}/I_2$	5,78	5,63	5,76	5,64	5,64	5,66



$I_{21}/I_2$	16,3	15,9	16,7	15,8	14,1	16,1
<b>CDBI</b>	<b>50,2</b>	<b>58,2</b>	<b>55,2</b>	<b>57,9</b>	<b>61,4</b>	<b>58,1</b>
<b>TREF (90-105 °C, % en peso)</b>	<b>20,4</b>	<b>15,3</b>	<b>20,9</b>	<b>16,7</b>	<b>15,4</b>	<b>17,0</b>
Mn	52879	55077	50825	47455	53940	57167
Mw	103750	104231	109275	100157	106495	106771
Mz	177076	179401	205446	164387	177080	174086
Mw/Mn	1,96	1,89	2,15	2,11	1,97	1,87
scb/1.000 C	10,4	10,9	9,6	10,1	10,0	10,3
% molar de C6	2,1	2,2	1,9	2,0	2,0	2,1
% en peso de C6	6,00	6,20	5,5	5,80	5,70	5,90
Comonómero	hexeno	hexano	hexano	hexano	hexeno	hexeno
<b>Perfil del comonómero (GPC-FTIR)</b>	<b>normal</b>	<b>plano</b>	<b>invertido</b>	<b>invertido</b>	<b>invertido</b>	<b>parcialmente inverso</b>
Temperatura máxima de fusión (°C)	118,5	117,0	119,0	117,6	117,3	117,3
% de cristalinidad	44,2	44,5	45,3	47,4	44,5	44,6
Extraíbles en hexano (%)	0,21	0,19	0,22	0,22	0,27	0,26

Los datos de la Tabla 2 muestran que la "distribución de la composición" de los copolímeros resultantes cambia con relación a la cantidad de modificador del catalizador presente en el catalizador de polimerización o añadida al reactor. Los índices que caracterizan los cambios en la "distribución de la composición" del copolímero de etileno incluyen cambios en uno o más de los siguientes: A) el índice de amplitud de la distribución de la composición (CDBI) del copolímero de etileno medido usando métodos de fraccionamiento por elución de aumento de temperatura (TREF); B) el porcentaje en peso de un material que eluye a mayor temperatura (es decir, desde 90 °C a 105 °C) observado en el perfil de TREF obtenido para el copolímero de etileno; y C) el perfil de distribución de comonómero en el copolímero de etileno medido por cromatografía de permeación en gel con detección de infrarrojos por transformada de Fourier (GPC-FTIR).

El ciclo de polimerización n.º 2 usó el catalizador de tipo 2a (1,5 % p de Atmer-163 en el catalizador). Los resultados de polimerización y los datos de caracterización de polímero seleccionados se proporcionan en las Tablas 1 y 2. Los datos de GPC-FTIR y TREF se proporcionan en las Figuras 3 y 4 para el producto obtenido del ciclo n.º 2. Cuando se toma el copolímero producido en el ciclo n.º 6 como punto de referencia, una comparación de los datos de polímero en la Tabla 2 (compárese el ciclo n.º 6 con el ciclo n.º 2) y una comparación entre las Figuras 1 y 3 muestra que aumentar la cantidad de Atmer-163 presente en el catalizador de polimerización de 0 a 1,5 % en peso causó un aumento en la cantidad de incorporación de comonómeros a pesos moleculares más altos en relación con los pesos moleculares más bajos medidos por GPC-FTIR. De hecho, el perfil de distribución del comonómero cambió de normal a inverso. También es evidente a partir de los datos en la Tabla 2 y de una comparación entre las Figuras 2 y 4 que un aumento en la cantidad de Atmer-163 presente en el catalizador de polimerización de 0 a 1,5 % en peso provocó que el índice de amplitud de la distribución del comonómero (CDBI) de 50,2 % a 55,2 % (véase la Tabla 2).

Los ciclos de polimerización n.º 4, 7 y 10 usaron el catalizador de tipo 2b (1,5 % p de Armostat-1800 en el catalizador). Los resultados de polimerización y los datos de caracterización de polímero seleccionados se proporcionan en las Tablas 1 y 2. Los datos de GPC-FTIR y TREF se proporcionan en las Figuras 5 y 6 para el producto obtenido del ciclo n.º 4. Cuando se toma el copolímero producido en el ciclo n.º 6 como punto de referencia, una comparación de los datos de polímero en la Tabla 2 (compárese el ciclo n.º 6 con el ciclo n.º 4) y una comparación entre las Figuras 1 y 5 muestra que aumentar la cantidad de Armostat-1800 presente en el catalizador de polimerización de 0 a 1,5 % en peso causó un aumento en la cantidad de incorporación de comonómeros a pesos moleculares más altos en relación con los pesos moleculares más bajos medidos por GPC-FTIR. De hecho, el perfil de distribución del comonómero cambió de normal a ligeramente invertido. También es evidente a partir de los datos en la Tabla 2 y de una comparación entre las Figuras 2 y 6 que un aumento de la cantidad de Armostat-1800 presente en el catalizador de polimerización de 0 a 1,5 % en peso provocó una disminución del porcentaje en peso de un copolímero de etileno que eluye de 90 °C a 105 °C en un análisis TREF. La cantidad de copolímero que eluye a una temperatura de 90 °C a 105 °C disminuyó de 20,4 % en peso a 16,7 % en peso. Otra consecuencia de aumentar la cantidad de Armostat-1800 presente en el catalizador de polimerización en un 1,5 % en peso fue que el

índice de amplitud de la distribución de comonomero (CDBI) aumentó del 50,2 % al 57,9 % (véase la Tabla 2).

Los ciclos de polimerización n.º 8 y 9 usaron el catalizador de tipo 2c (2,5 % p de Armostat-1800 en el catalizador). Los resultados de polimerización y los datos de caracterización de polímero seleccionados se proporcionan en las Tablas 1 y 2. Los datos de GPC- FITR se proporcionan en la Figura 7 para el producto obtenido del ciclo n.º 9. Cuando se toma el copolímero producido en el ciclo n.º 6 como punto de referencia, una comparación de los datos de polímero en la Tabla 2 (compárese el ciclo n.º 6 con el ciclo n.º 9) y una comparación entre las Figuras 1 y 7 muestra que aumentar la cantidad de Armostat-1800 presente en el catalizador de polimerización de 0 a 2,5 % en peso causó un aumento en la cantidad de incorporación de comonomeros a pesos moleculares más altos en relación con los pesos moleculares más bajos medidos por GPC-FTIR. De hecho, el perfil de distribución del comonomero cambió de normal a inverso. También es evidente a partir de los datos en la Tabla 2 que un aumento de la cantidad de Armostat-1800 presente en el catalizador de polimerización de 0 a 2,5 % en peso provocó una disminución del porcentaje en peso de un copolímero de etileno que eluye de 90 °C a 105 °C en un análisis TREF. La cantidad de copolímero que eluye a una temperatura de 90 °C a 105 °C disminuyó de 20,4 % en peso a 15,4 % en peso. Otra consecuencia de aumentar la cantidad de Armostat-1800 presente en el catalizador de polimerización en un 2,5 % en peso fue que el índice de amplitud de la distribución de comonomero (CDBI) aumentó del 50,2 % al 61,4% (véase la Tabla 2).

Los ciclos de polimerización n.º 11 y 12 usaron el catalizador de tipo 2d (3,5 % p de Armostat-1800 en el catalizador). Los resultados de polimerización y los datos de caracterización de polímero seleccionados se proporcionan en las Tablas 1 y 2. Los datos de GPC- FITR se proporcionan en la Figura 8 para el producto obtenido del ciclo n.º 11. Cuando se toma el copolímero producido en el ciclo n.º 6 como punto de referencia, una comparación de los datos de polímero en la Tabla 2 (compárese el ciclo n.º 6 con el ciclo n.º 11) y una comparación entre las Figuras 1 y 8 muestra que aumentar la cantidad de Armostat-1800 presente en el catalizador de polimerización de 0 a 3,5 % en peso causó un aumento en la cantidad de incorporación de comonomeros a pesos moleculares más altos en relación con los pesos moleculares más bajos medidos por GPC-FTIR. De hecho, el perfil de distribución del comonomero cambió de normal a parcialmente invertido. También es evidente a partir de los datos en la Tabla 2 que un aumento de la cantidad de Armostat-1800 presente en el catalizador de polimerización de 0 a 3,5 % en peso provocó una disminución del porcentaje en peso de un copolímero de etileno que eluye de 90 °C a 105 °C en un análisis TREF. La cantidad de copolímero que eluye a una temperatura de 90 °C a 105 °C disminuyó de 20,4 % en peso a 17,0 % en peso. Otra consecuencia de aumentar la cantidad de Armostat-1800 presente en el catalizador de polimerización en un 3,5 % en peso fue que el índice de amplitud de la distribución de comonomero (CDBI) aumentó del 50,2 % al 58,1 % (véase la Tabla 2).

Los ciclos de polimerización números 14 y 15 emplearon el catalizador de tipo 1 y el modificador del catalizador se añadió directamente al reactor. Los resultados de polimerización y los datos de caracterización de polímero seleccionados se proporcionan en las Tablas 1 y 2, respectivamente. Los datos de GPC-FTIR y TREF se proporcionan en las Figuras 9 y 10, respectivamente, para el producto obtenido del ciclo n.º 14. Cuando se toma el copolímero producido en el ciclo n.º 6 como punto de referencia, una comparación de los datos de polímero en la Tabla 2 (compárese el ciclo n.º 6 con el ciclo n.º 14) y una comparación entre las Figuras 1 y 9 muestra que aumentar la cantidad de Atmer-163 alimentado en un reactor de polimerización de 0 a 25 ppm produjo un aumento en la cantidad de incorporación de comonomeros a pesos moleculares más altos en relación con los pesos moleculares más bajos medidos por GPC-FTIR. De hecho, el perfil de distribución del comonomero cambió de normal a plano. También es evidente a partir de los datos en la Tabla 2 que un aumento de la cantidad de Atmer-163 alimentada al reactor de polimerización de 0 a 25 ppm provocó una disminución del porcentaje en peso de un copolímero de etileno que eluye de 90 °C a 105 °C en un análisis TREF. La cantidad de copolímero que eluye a una temperatura de 90 °C a 105 °C disminuyó de 20,4 % en peso a 15,3 % en peso. Otra consecuencia de aumentar la cantidad de Atmer-163 alimentada directamente en el reactor de polimerización en 25 ppm fue que el índice de amplitud de la distribución de comonomero (CDBI) aumentó de 50,2 % a 58,2 % (véase la Tabla 2).

Los ejemplos anteriores demuestran que la inclusión del modificador de catalizador en el catalizador de polimerización o la adición del modificador de catalizador al reactor mejora la homogeneidad de ramificación de cadena corta (es decir, el comonomero). De hecho, el CDBI se incrementó en más de 5 % en cada caso y más de 10 % para el copolímero obtenido en el ciclo n.º 9. El perfil de distribución del comonomero también se cambia. Cuando se usa un catalizador de tipo 2 o cuando el modificador de catalizador, se añade al reactor, la cantidad de incorporación de comonomero a pesos moleculares más altos en relación con pesos moleculares más bajos (medida mediante GPC-FTIR) aumentó (en comparación con la incorporación de comonomero a pesos moleculares más altos en relación con pesos moleculares más bajos cuando se usa un catalizador de tipo 1 o cuando no se añade catalizador al reactor). El aumento de la cantidad de incorporación de comonomeros a pesos moleculares más altos puede mejorar muchas propiedades de uso final, tales como el impacto del dardo, la resistencia a la perforación, las propiedades ópticas, la adherencia en caliente o el rendimiento de sellado.

Una comparación de los productos de copolímero obtenidos a partir de los ciclos de polimerización 4, 9 y 11, muestra además que un pequeño cambio en la cantidad de modificador de catalizador incluido en el catalizador de polimerización (por ejemplo, un cambio de 1 % en peso) proporciona cambios marcados en el CDBI, el % en peso de copolímero que eluye a una temperatura de 90 a 100 °C en un TREF, y el perfil de distribución de comonomero.

Finalmente, se observó que la inclusión de un modificador de catalizador en el catalizador de polimerización o la adición de un modificador de catalizador al reactor, mejoraba las propiedades de gel de la película colada fabricada a partir de los productos de copolímero obtenidos. Las propiedades de gel de los copolímeros aislados de ciclos de polimerización seleccionados se proporcionan a continuación en la Tabla 3.

5

TABLA 3

Geles en película fundida			
N.º de ciclo de poli.	Modificador de catalizador en el catalizador	Modificador de catalizador con que se alimenta el reactor	Recuento de gel OCS (ppm)
5	ninguno	ninguno	83
6	ninguno	ninguno	141
7	1,5 % p de Armostat-1800	ninguno	9
9	2,5 % p de Armostat-1800	ninguno	6
11	3,5 % p de Armostat-1800	ninguno	7
14	ninguno	25 ppm de Atmer-163	13

La Tabla 3 muestra que el uso de un catalizador de tipo 1 (sin modificador de catalizador) da un producto de copolímero que cuando se aplica en película tiene recuentos de geles altos (83 y 141 para los ciclos basales 5 y 6) mientras se usa un catalizador de tipo 2 (incluye un modificador de catalizador) da un producto de copolímero que tiene un recuento de gel inferior a 10 cuando se vierte en una película. La Tabla 3 también muestra que la adición de un modificador de catalizador directamente al reactor de polimerización (por ejemplo, 25 ppm de Atmer-163) también provoca una gran caída en el recuento de gel.

A partir de los datos proporcionados en los ejemplos anteriores, un experto en la técnica reconocerá que pueden usarse pequeños cambios en la cantidad de modificador de catalizador presente en el catalizador de polimerización o añadido al reactor de polimerización para cambiar la arquitectura del copolímero de etileno, concretamente la distribución de la composición según lo indicado por A) el índice de amplitud de la distribución de la composición (CDBI) del copolímero de etileno medido usando métodos de fraccionamiento por elución de aumento de temperatura (TREF); B) el porcentaje en peso de un material que eluye a mayor temperatura (es decir, desde 90 °C a 105 °C) observado en el perfil de TREF obtenido para el copolímero de etileno; y C) el perfil de distribución de comonomero en el copolímero de etileno medido por cromatografía de permeación en gel con detección de infrarrojos por transformada de Fourier (GPC-FTIR). Por lo tanto, la arquitectura de los copolímeros preparados con los presentes catalizadores, que contienen mínimamente un catalizador de fosfinimina, un soporte inerte y un cocatalizador, puede adaptarse alterando la cantidad de modificador de catalizador añadida a un reactor o presente en el catalizador.

#### Aplicabilidad Industrial

La polimerización en fase gaseosa, que puede llevarse a cabo en, por ejemplo, un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado, es un proceso importante en la industria de los polímeros. Como los procesos del reactor de fase gaseosa pueden ser difíciles de operar con ciertas tecnologías de catalizador, los métodos que permiten el control de las propiedades del polímero son valiosos. La presente invención se refiere a catalizadores de fosfinimina en soporte, que, cuando se tratan directa o indirectamente con cantidades diferentes de un modificador de catalizador adecuado, dan lugar a diferentes arquitectura del copolímero de etileno durante la polimerización en fase gaseosa, lo que permite la manipulación de la arquitectura del polímero.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para alterar la distribución de la composición de un copolímero de etileno, comprendiendo el método:

5 introducir un catalizador de polimerización en un reactor de fase gaseosa, comprendiendo el catalizador de polimerización i) un catalizador de fosfinimina, ii) un soporte inerte, iii) un cocatalizador y, además, incluir del 0 al 10 % en peso de un modificador de catalizador basado en el peso de i), ii) y iii) del catalizador de polimerización; alimentar al reactor de 0 a 100 ppm de un modificador de catalizador (basado en el peso del copolímero producido); y  
10 polimerizar etileno y una alfa-olefina en el reactor para dar el copolímero de etileno; en el que la distribución de la composición de un copolímero de etileno se altera:

(a) cambiando la cantidad del modificador de catalizador alimentado al reactor en al menos 5 ppm (basado en el peso del copolímero producido); o

15 (b) cambiando la cantidad de modificador del catalizador incluida en el catalizador de polimerización de olefinas en al menos un 0,25 % en peso (basado en el peso de i), ii) y iii) del catalizador de polimerización); o  
(c) ambos, (a) y (b) anteriores;

comprendiendo el modificador de catalizador un compuesto que tiene la fórmula:

20  $R^1R^2_xN((CH_2)_nOH)_y$  en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo que tiene entre 5 y 30 átomos de carbono,  $R^2$  es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, x es 1 o 0, y es 1 cuando x es 1, y es 2 cuando x es 0, cada n es independientemente un número entero de 1 a 30 cuando y es 2, y n es un número entero de 1 a 30 cuando y es 1.

25 2. El método de la reivindicación 1, en el que el modificador de catalizador comprende al menos un compuesto representado por la fórmula:  $R^1N((CH_2)_nOH)((CH_2)_mOH)$ , en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo que tiene de 5 a 30 átomos de carbono, y n y m son números enteros de 1 a 20.

30 3. El método de la reivindicación 1, en el que el modificador de catalizador comprende al menos un compuesto representado por la fórmula:  $R^1N((CH_2)_nOH)_2$ , en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo que tiene entre 6 y 30 átomos de carbono, y n es independientemente un número entero de 1-20.

4. El método de la reivindicación 1, en el que el modificador de catalizador comprende al menos un compuesto representado por la fórmula:  $R^1N((CH_2)_nOH)_2$  en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo que tiene entre 6 y 30 átomos de  
35 carbono, y n es 2 o 3.

5. El método de la reivindicación 1, en el que el modificador de catalizador comprende al menos un compuesto representado por la fórmula:  $R^1N(CH_2CH_2OH)_2$  en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo lineal que tiene entre 8 y 22 átomos de carbono.

40 6. El método de la reivindicación 1, en el que el modificador de catalizador comprende un compuesto representado por la fórmula:  $C_{18}H_{37}N(CH_2CH_2OH)_2$ .

7. El método de la reivindicación 1, en el que el modificador de catalizador comprende compuestos representados por las fórmulas:  $C_{13}H_{27}N(CH_2CH_2OH)_2$  y  $C_{15}H_{31}N(CH_2CH_2OH)_2$ .

8. El catalizador de la reivindicación 1, en el que el modificador de catalizador es una mezcla de compuestos representados por la fórmula:  $R^1N(CH_2CH_2OH)_2$  en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo lineal que tiene entre 8 y 18 átomos de carbono.

50 9. El método de la reivindicación 1 en el que el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula:  $(L)(PI)MX_2$ , en la que M es Ti, Zr o Hf; PI es un ligando de fosfinimina que tiene la fórmula  $R_3P=N-$ , en la que R se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno e hidrocarbilo  $C_1-C_{20}$ ; L es un ligando seleccionado del grupo que consiste en ciclopentadienilo, ciclopentadienilo sustituido, indenilo, indenilo sustituido, fluorenilo y fluorenilo sustituido; y X es un ligando activable.

10. El método de la reivindicación 1 en el que el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula:  $(1,2-(R^*)(Ar-F)Cp)Ti(N=P(t-Bu)_3)X_2$ , en la que  $R^*$  es un grupo alquilo de cadena lineal, Ar-F es un grupo arilo perfluorado, un grupo fenilo sustituido con 2,6-fluoro o un grupo fenilo sustituido con 2,3,5,6-fluoro y X es un ligando activable.

60 11. El método de la reivindicación 1, en el que el cocatalizador se selecciona del grupo que consiste en activadores iónicos, aluminóxanos de hidrocarbilo y mezclas de los mismos.

12. El método de la reivindicación 1, en el que el soporte inerte es sílice.

65 13. El método de la reivindicación 12, en el que el soporte de sílice se ha tratado con una fuente de Zr  $(SO_4)_2$  o  $ZrO_2$ .

14. El método de la reivindicación 1, en el que el etileno y una alfa-olefina se polimerizan en un reactor de lecho fluidizado de fase gaseosa.

5 15. El método de la reivindicación 1, en el que se alimentan al reactor de 1 a 50 ppm de un modificador de catalizador (basado en el peso del copolímero producido).

16. El método de la reivindicación 1, en el que el modificador de catalizador incluido además en el catalizador de polimerización está presente en entre el 0,25 y el 6,0 por ciento en peso, basado en el peso de i), ii) y iii) del catalizador de polimerización.

10

Fig. 1

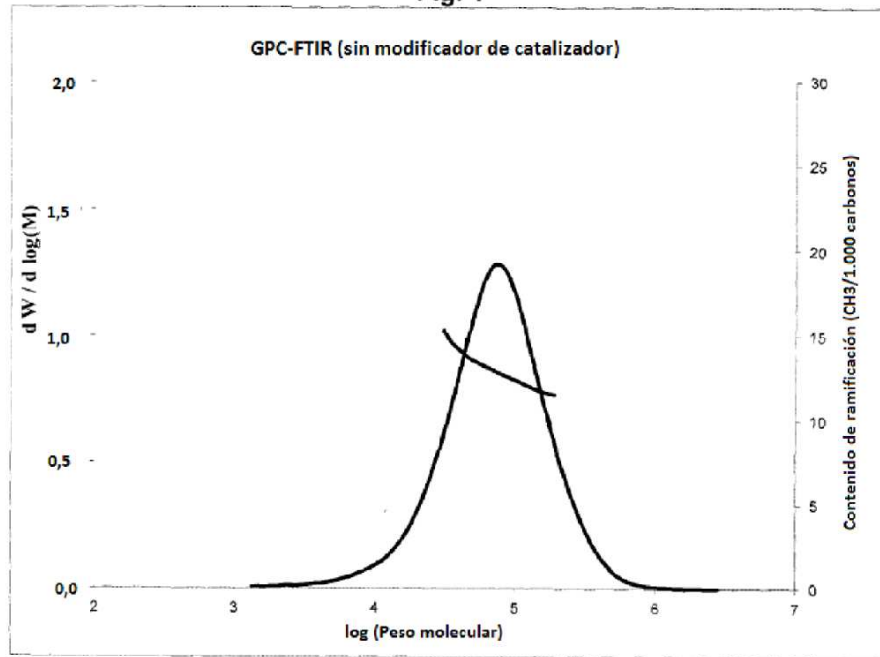


Fig. 2

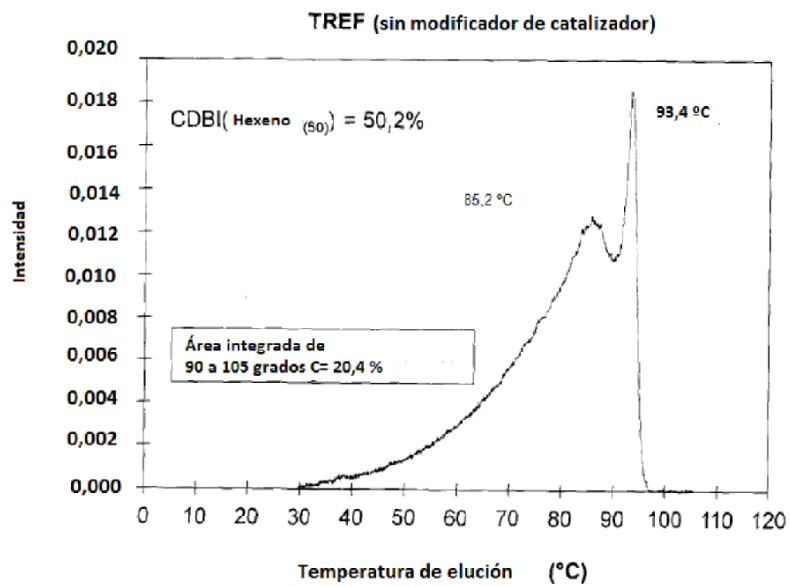


Fig. 3

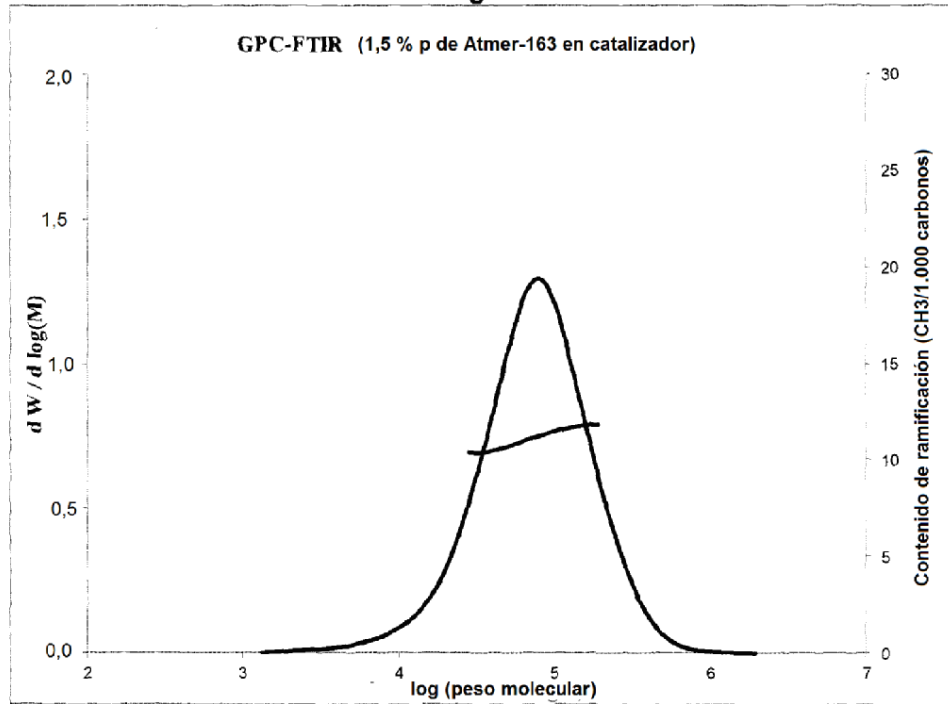


Fig. 4

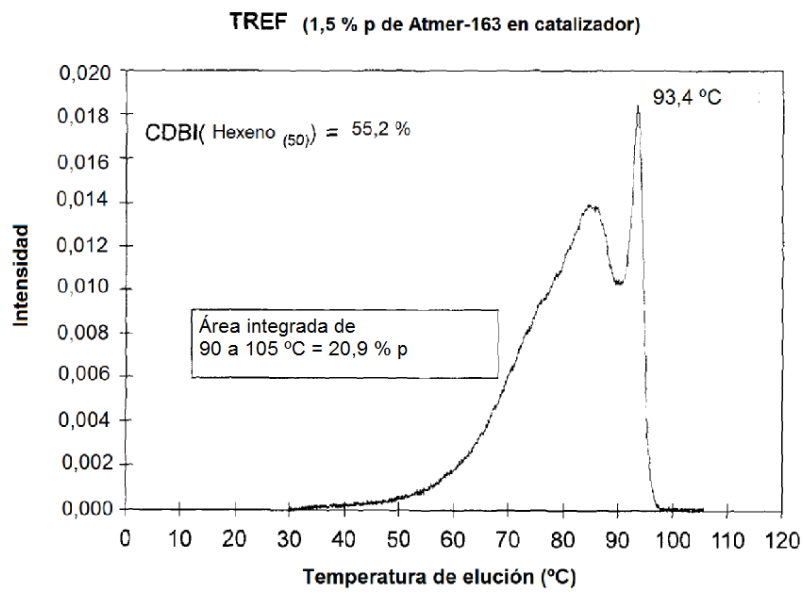


Fig. 5

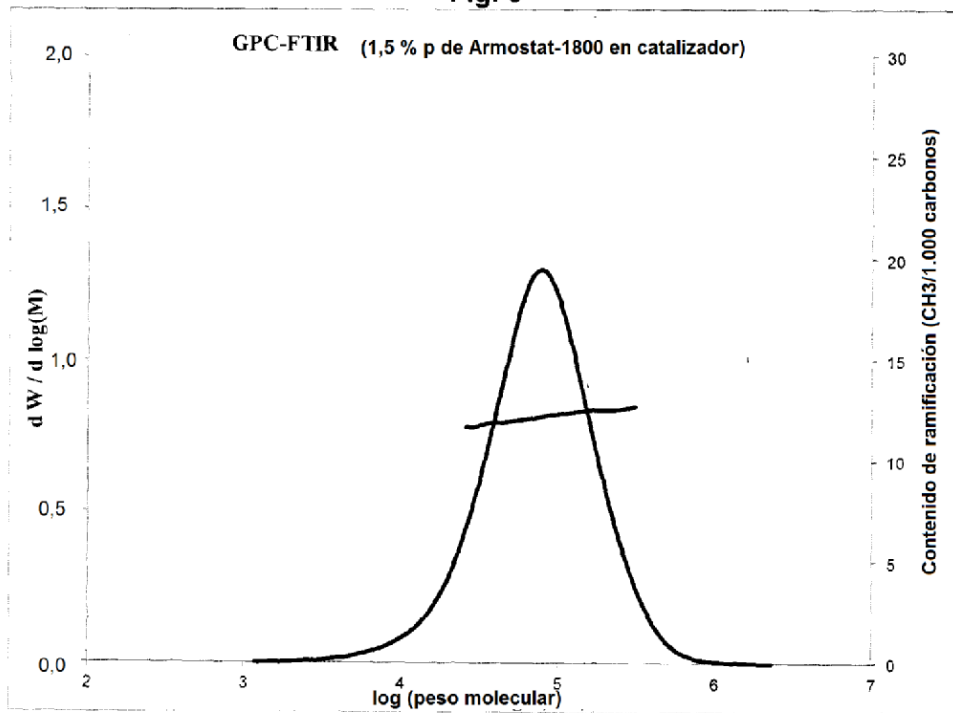


Fig. 6

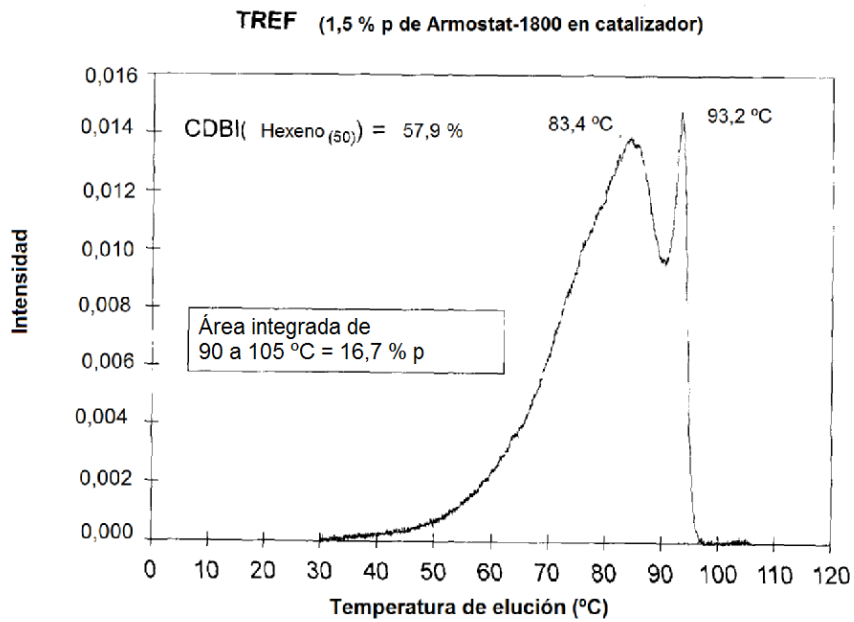




Fig. 7

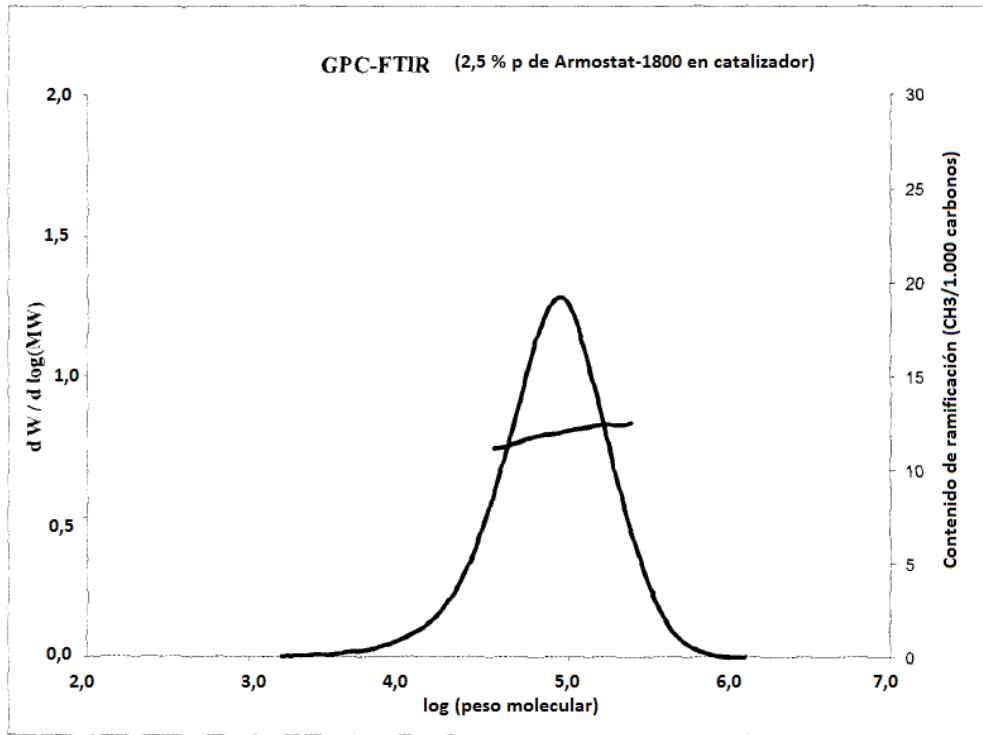


Fig. 8

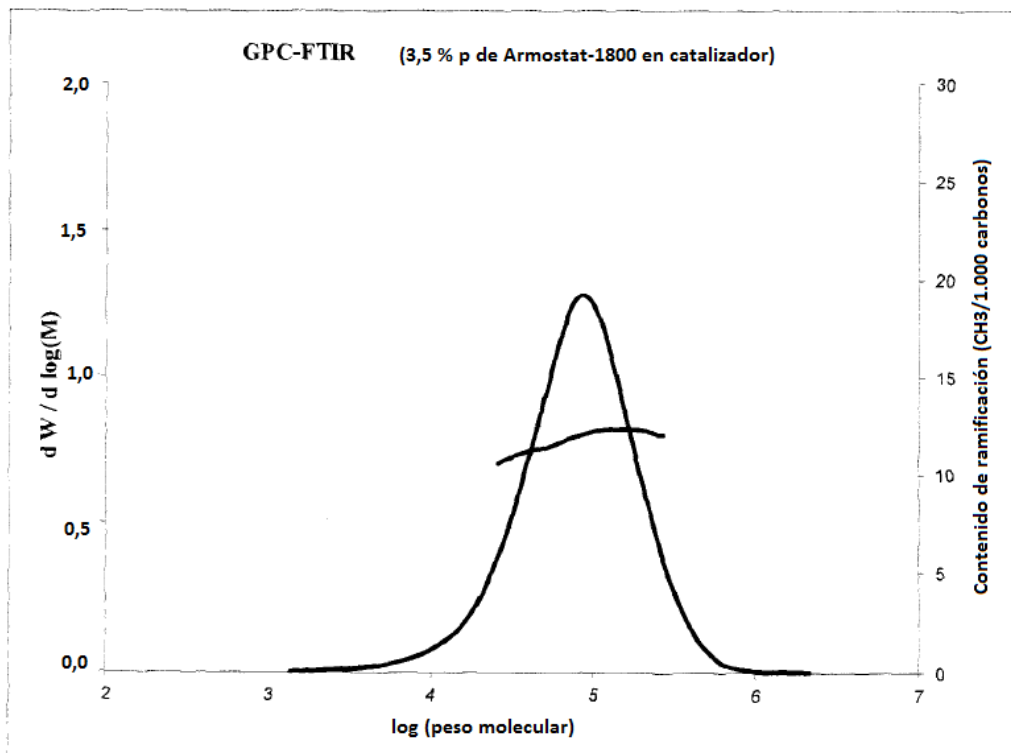


Fig. 9

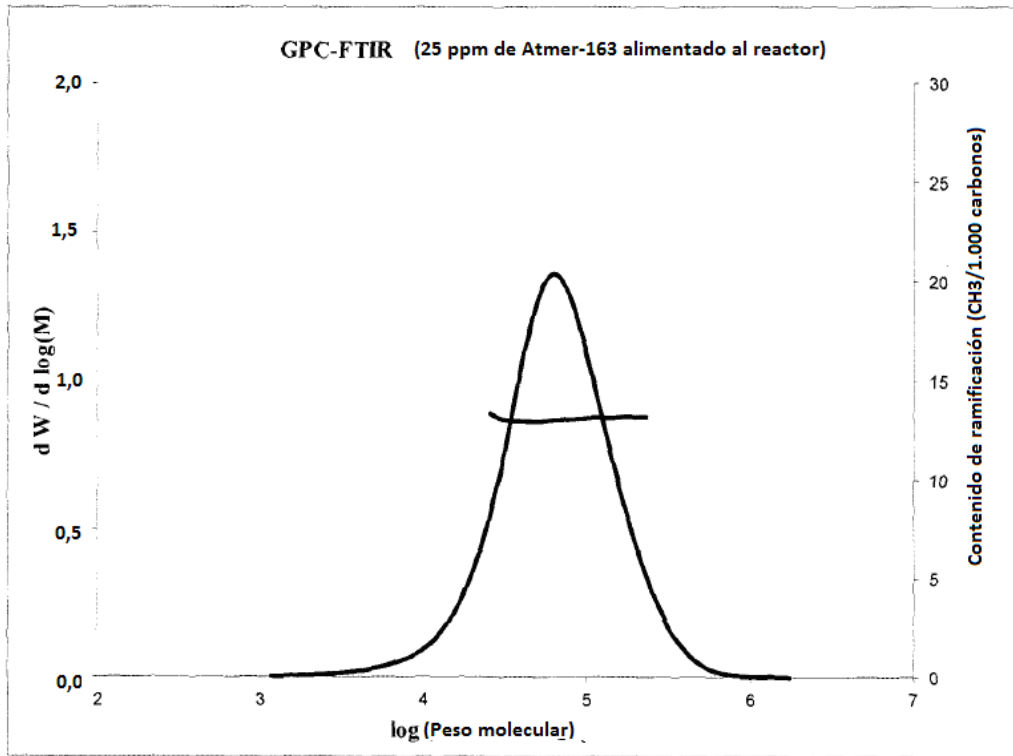


Fig. 10

