

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 752 705**

51 Int. Cl.:

**C08F 4/6592** (2006.01)

**C08F 210/16** (2006.01)

**B01J 31/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.03.2015 PCT/US2015/019679**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.10.2015 WO15153082**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2015 E 15711025 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2019 EP 3126404**

54 Título: **Composiciones de continuidad y método de polimerización de olefinas que las emplea**

30 Prioridad:

**02.04.2014 US 201461974032 P**

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

**06.04.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PANNELL, RICHARD B.;  
GLOWCZWSKI, DAVID M.;  
KUO, CHI-I;  
LYNN, TIMOTHY R.;  
HUSSEIN, F. DAVID;  
CAO, PHUONG A.;  
MARIOTT, WESLEY R. y  
AWE, MICHAEL D.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 752 705 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de continuidad y método de polimerización de olefinas que las emplea

Un objetivo principal de la industria de las poliolefinas en años recientes ha constituido el desarrollo de nuevos catalizadores que produzcan productos nuevos y mejorados. A este respecto, los catalizadores de metaloceno, por ejemplo, se emplean mucho en la actualidad para producir polímeros de poliolefinas, tales como polímeros de polietileno. Aunque existen muchas ventajas por la utilización de catalizadores de metaloceno en la polimerización de olefinas, siguen existiendo problemas significativos. Por ejemplo, los catalizadores de metaloceno, en particular los catalizadores de metaloceno sobre un soporte, pueden ser más propensos a ensuciar los reactores, lo cual puede provocar interferencias y el cierre prematuro del reactor. Este es el caso en concreto de los procesos formadores de partículas, tales como los procesos en fase gaseosa y de suspensión. Se ha empleado la adición de otros reactivos al proceso de polimerización, tales como agentes antisuciedad o adyuvantes/aditivos de continuidad o composiciones de continuidad, para solucionar estos problemas de suciedad.

Para solucionar los problemas de suciedad del reactor provocados por catalizadores de metaloceno de alta actividad, pueden añadirse al proceso aditivos, tales como sales carboxilato metálicas, por separado o como parte de la composición de catalizador sobre un soporte, tales como en las patentes de EE. UU. n.ºs 6.608.153, 6.300.436 y 5.283.278.

La solicitud de patente de EE. UU. n.º de publicación 2010/0292418 describe un proceso para producir polímeros basados en olefinas en presencia de una composición de continuidad que comprende un carboxilato de aluminio y un alcoxilato de amina grasa. La composición se prepara mezclando, por ejemplo, diestearato de aluminio sólido y estearilamina etoxilada sólida en aceite mineral. La estearilamina etoxilada concreta utilizada es una forma disponible en el mercado denominada AS-990, que contiene estearilamina etoxilada y sílice en partículas.

Sin embargo, los componentes empleados para solucionar la suciedad del reactor, tales como las sales carboxilato metálicas y/o aminas grasas mencionadas anteriormente, a menudo son difíciles de manipular. Por ejemplo, las composiciones de continuidad basadas en dichos componentes pueden tener una preparación muy larga y a menudo presentan un comportamiento inconstante. El mezclado de los componentes sólidos, incluso en condiciones de suspensión, puede provocar la formación de aglomerados que pueden afectar de modo adverso al flujo y hacer que el sólido o la suspensión sea difícil de secar hasta alcanzar los niveles bajos de humedad deseados para la polimerización de olefinas. El uso de un secado a mayor temperatura puede ser perjudicial, puesto que puede provocar que la viscosidad de la suspensión derivada de los componentes sólidos aumente significativamente, probablemente a través de mecanismos de gelificación, lo cual provoca que la suspensión sea difícil de manipular.

Por tanto, a pesar de las diversas composiciones de continuidad conocidas, siguen existiendo problemas. Así, sería deseable proporcionar composiciones de continuidad útiles en la polimerización de olefinas que sean ventajosas de preparar y manipular, y también que sean capaces de actuar en un proceso de polimerización de modo continuo con un funcionamiento del reactor mejorado.

### Sumario

En un primer aspecto, se proporciona una composición de continuidad que comprende: a) 2-20% en peso de al menos una sal carboxilato metálica, en la que dicha sal carboxilato metálica está modificada con b) 2-20% en peso de al menos una amina grasa; y c) al menos un vehículo líquido, en la que el porcentaje en peso se basa en el porcentaje en peso total de a), b) y c).

Los ejemplos de vehículos líquidos incluyen aceites minerales, hidrocarburos aromáticos o hidrocarburos alifáticos.

Dicha al menos una amina grasa puede representarse mediante la fórmula:



en la que

$R_1$  es un radical hidrocarbilo que tiene de 9 a 40 átomos de carbono;

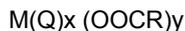
$R_2$  es un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono;

y

x tiene un valor de 1 o 2, y  $x + y = 3$ .

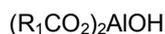
$R_1$  puede ser radical hidrocarbilo que tiene de 14 a 26 átomos de carbono.  $R_2$  puede ser metilo, etilo, n-propilo, n-butilo o isopropilo.

Dicha al menos una sal carboxilato metálica puede representarse mediante la fórmula:



5 en la que M es un metal del grupo 3 a 16 y la serie de lantánidos y actínidos, Q es halógeno, hidrógeno, un grupo hidroxilo o hidróxido, alquilo, alcoxi, ariloxi, siloxi, silano o sulfonato, R es un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 100 átomos de carbono; y x es un número entero de 0 a 3, e y es un número entero de 1 a 4, y la suma de x e y es igual a la valencia del metal.

Dicha al menos una sal carboxilato metálica también puede representarse mediante la fórmula:



en la que R<sub>1</sub> es un radical hidrocarbilo que contiene de 12 a 30 átomos de carbono.

10 Dicha al menos una sal carboxilato metálica puede comprender un carboxilato de aluminio. Además, la sal carboxilato metálica puede comprender un monoestearato de aluminio, un diestearato de aluminio, un triestearato de aluminio o una de sus combinaciones.

La composición de continuidad también puede comprender:

- 15 a) 3-15% en peso de al menos una sal carboxilato metálica,  
 b) 3-15% en peso de al menos una amina grasa, y  
 c) al menos un vehículo líquido;

basándose en el porcentaje en peso total de a), b) y c). La composición de continuidad también puede comprender una cualquiera de las anteriores características o cualquier combinación de las anteriores características.

20 Dicha al menos una amina grasa puede comprender además un óxido inorgánico en partículas. Los ejemplos de óxidos inorgánicos en partículas incluyen sílice o alúmina. Dicha al menos una amina grasa también puede estar exenta de óxidos inorgánicos en partículas. Dicha al menos una amina grasa también puede estar exenta de sílice o alúmina. Dicha al menos una amina grasa también puede estar sustancialmente exenta de óxidos inorgánicos en partículas. Dicha al menos una amina grasa también puede estar sustancialmente exenta de sílice o alúmina. Las expresiones "sustancialmente exento" o "fundamentalmente exento", cuando se emplean en esta descripción,  
 25 significan que el compuesto pertinente comprende menos del 1% en peso, menos del 0,5% en peso, menos del 0,2% en peso, o 0% en peso del material indicado.

30 Las composiciones de continuidad descritas en la presente poseen propiedades ventajosas. Pueden secarse hasta alcanzar niveles bajos de humedad en periodos de tiempo relativamente cortos con una excelente constancia entre los lotes. Las sales carboxilato metálicas que se han puesto en contacto con aminas grasas fundidas producen, de modo sorprendente, composiciones de continuidad que facilitan el secado y dan como resultado composiciones con mayor fluidez y cualidades de manipulación. Aunque no se pretenda limitación alguna por la teoría, es probable que las aminas grasas fundidas interaccionen de modo favorable con la sal carboxilato metálica para formar un revestimiento. Las composiciones de continuidad actúan de modo satisfactorio en procesos de polimerización de olefinas continuos en términos de actividad del catalizador y/o continuidad del proceso.

35 Además, la modificación de los carboxilatos metálicos con aminas grasas fundidas presenta ventajas para las técnicas de eliminación de la humedad. Por ejemplo, las composiciones de continuidad pueden secarse a temperaturas mayores, opcionalmente al vacío, y además opcionalmente con la ayuda de purgado y/o borboteo de nitrógeno. Esto puede permitir la producción de composiciones de continuidad con un contenido en humedad muy bajo que tienen una aplicación ventajosa en los procesos de polimerización de olefinas. Los ejemplos de niveles de  
 40 humedad incluyen por debajo de 1000 ppm, por debajo de 500 ppm, o por debajo de 200 ppm. Además, la fluidez de las composiciones de continuidad es mejor, con relación a composiciones comparativas preparadas con aminas grasas no fundidas.

En la presente también se describen procesos para fabricar composiciones de continuidad y procesos de polimerización que utilizan las composiciones de continuidad.

45 Por consiguiente, se proporciona un proceso para producir una composición de continuidad, que comprende la etapa de poner en contacto al menos una sal carboxilato metálica con al menos una amina grasa fundida. El proceso puede realizarse en presencia de uno o más vehículos líquidos. Los ejemplos de vehículos líquidos incluyen aceites minerales, hidrocarburos aromáticos o hidrocarburos alifáticos.

50 El proceso puede comprender añadir una o más sales carboxilato metálicas distintas al producto de al menos una sal carboxilato metálica y al menos una amina grasa fundida.

Se proporciona un proceso para producir una composición de continuidad, que comprende una etapa de: combinar

al menos una sal carboxilato metálica y al menos una amina grasa fundida en al menos un vehículo líquido para formar una suspensión de la composición de continuidad en dicho vehículo líquido.

También se proporciona un proceso para producir una composición de continuidad que comprende las etapas de:

- a) combinar al menos una sal carboxilato metálica con al menos un vehículo líquido; y
- 5 b) añadir al menos una amina grasa fundida a la mezcla formada en a) para formar una suspensión de la composición de continuidad en dicho vehículo líquido.

El proceso puede comprender además la etapa de:

secar la suspensión formada en la etapa b) hasta que el nivel de humedad sea menor que 1000 ppm, preferiblemente menor que 500 ppm, más preferiblemente menor que 200 ppm.

- 10 La etapa a) puede realizarse a una temperatura de entre aproximadamente 20 °C y aproximadamente 80 °C, entre aproximadamente 30 °C y aproximadamente 70 °C, o entre aproximadamente 40 °C y aproximadamente 65 °C.

También se proporciona un proceso para producir una composición de continuidad que comprende las etapas de:

- a) combinar al menos una amina grasa fundida con al menos un vehículo líquido; y
- 15 b) añadir al menos una sal carboxilato metálica a la mezcla formada en a) para formar una suspensión de la composición de continuidad en dicho vehículo líquido.

El proceso puede comprender además la etapa de:

secar la suspensión formada en la etapa b) hasta que el nivel de humedad sea menor que 1000 ppm, preferiblemente menor que 500 ppm, más preferiblemente menor que 200 ppm.

- 20 En cualquiera de las realizaciones descritas en la presente, dicha al menos una sal carboxilato metálica y dicha al menos una amina grasa fundida pueden secarse por pulverización o congelarse por pulverización. El polvo secado por pulverización resultante después puede suspenderse en un vehículo líquido adecuado.

Por consiguiente, también se proporciona un proceso para producir una composición de continuidad que comprende las etapas de:

- a) secar por pulverización al menos una sal carboxilato metálica con al menos una amina grasa fundida; y
- 25 b) añadir la mezcla secada por pulverización a uno o más vehículos líquidos.

El proceso puede comprender además la etapa de poner en contacto el producto de la etapa a) y/o la etapa b) con otra sal carboxilato metálica.

La amina grasa fundida puede presecarse a temperaturas más altas que la temperatura ambiente, opcionalmente con la ayuda del vacío, y también opcionalmente con la ayuda de purgado y/o borboteo de nitrógeno.

- 30 En cualquiera de las realizaciones descritas en la presente, dicha al menos una amina grasa puede comprender además un óxido inorgánico en partículas. Los ejemplos de óxidos inorgánicos en partículas incluyen sílice o alúmina. Dicha al menos una amina grasa también puede estar exenta de óxidos inorgánicos en partículas, tales como sílice o alúmina. Dicha al menos una amina grasa también puede estar sustancialmente exenta de óxidos inorgánicos en partículas, tales como sílice o alúmina.

- 35 Dicha al menos una amina grasa puede representarse mediante la fórmula:



en la que

R<sub>1</sub> es un radical hidrocarbilo que tiene de 9 a 40 átomos de carbono;

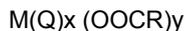
R<sub>2</sub> es un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono;

- 40 y

x tiene un valor de 1 o 2, y x + y = 3.

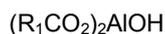
R<sub>1</sub> puede ser radical hidrocarbilo que tiene de 14 a 26 átomos de carbono. R<sub>2</sub> puede ser metilo, etilo, n-propilo, n-butilo o isopropilo.

Dicha al menos una sal carboxilato metálica puede representarse mediante la fórmula:



- 5 en la que M es un metal del grupo 3 a 16 y la serie de lantánidos y actínidos, Q es halógeno, hidrógeno, un grupo hidroxilo o hidróxido, alquilo, alcoxi, ariloxi, siloxi, silano o sulfonato, R es un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 100 átomos de carbono; y x es un número entero de 0 a 3, e y es un número entero de 1 a 4, y la suma de x e y es igual a la valencia del metal.

Dicha al menos una sal carboxilato metálica puede representarse mediante la fórmula:



en la que R<sub>1</sub> es un radical hidrocarbilo que contiene de 12 a 30 átomos de carbono.

- 10 Dicha al menos una sal carboxilato metálica puede comprender además un carboxilato de aluminio. Por ejemplo, la sal carboxilato metálica puede comprender un monoestearato de aluminio, un diestearato de aluminio, un triestearato de aluminio o una de sus combinaciones.

En la presente también se proporciona un proceso para polimerizar olefinas, que comprende poner en contacto olefinas con una o más composiciones de continuidad, tal como se describieron anteriormente en la presente.

- 15 El proceso puede comprender poner en contacto olefinas con una o más composiciones de catalizadores y al menos una composición de continuidad, tal como se describió anteriormente en la presente, en un reactor bajo condiciones de polimerización para producir un polímero o copolímero de olefinas.

La composición de catalizador puede comprender un soporte, un activador y uno o más compuestos de catalizadores que comprenden un átomo de titanio, circonio o hafnio.

- 20 El compuesto de catalizador puede seleccionarse del grupo que consiste en:

(pentametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)MX<sub>2</sub>,

(tetrametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)MX<sub>2</sub>,

(tetrametilciclopentadienil)(butilciclopentadienil)MX<sub>2</sub>,

Me<sub>2</sub>Si(indenil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

- 25 Me<sub>2</sub>Si(tetrahidroindenil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

(n-propil-ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

(n-butyl-ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

(1-metil, 3-butyl-ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(2,4,6-Me<sub>3</sub>fenil))<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

- 30 HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(2,3,4,5,6-Me<sub>5</sub>fenil))<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

(propil-ciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil)MX<sub>2</sub>,

(butil-ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

(propil-ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>, y una de sus combinaciones,

- 35 en las que M es Zr o Hf, y X se selecciona del grupo que consiste en F, Cl, Br, I, Me, Bnz, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, alquilos C1 a C5 y alquenos C2 a C5.

### Descripción detallada

- 40 Debe advertirse que, tal como se emplea en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas en singular "un/una" y "el/la" incluyen los referentes en plural, a menos que se indique lo contrario. Así, por ejemplo, la referencia a "un grupo saliente", tal como en un resto "sustituido con un grupo saliente", incluye más de un grupo saliente, de modo que el resto puede estar sustituido con dos o más de dichos grupos. De modo similar, la referencia a "un átomo de halógeno", tal como en un resto "sustituido con un átomo de halógeno", incluye más de un átomo de halógeno, de modo que el resto puede estar sustituido con dos o más átomos de halógeno, la referencia a "un sustituyente" incluye uno o más sustituyentes, y la referencia a "un ligando" incluye uno o más ligandos.

Debe advertirse que, tal como se emplea en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas en

singular "un/una" y "el/la" incluyen los referentes en plural, a menos que se indique lo contrario. Así, por ejemplo, la referencia a "un grupo saliente", tal como en un resto "sustituido con un grupo saliente", incluye más de un grupo saliente, de modo que el resto puede estar sustituido con dos o más de dichos grupos. De modo similar, la referencia a "un átomo de halógeno", tal como en un resto "sustituido con un átomo de halógeno", incluye más de un átomo de halógeno, de modo que el resto puede estar sustituido con dos o más átomos de halógeno, la referencia a "un sustituyente" incluye uno o más sustituyentes, y la referencia a "un ligando" incluye uno o más ligandos.

Tal como se emplea en la presente, todas las referencias a la tabla periódica de los elementos y sus grupos se realiza con respecto a NEW NOTATION, publicado en HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY, 13ª edición, John Wiley & Sons, Inc. (1997) (reproducida con el permiso de la IUPAC), a menos que se remita a la forma de la IUPAC previa indicada con números romanos (que también aparece en la primera mencionada), o a menos que se indique lo contrario.

En la presente se describen composiciones de continuidad para la polimerización de olefinas que son ventajosas de preparar y de usar. Las composiciones de continuidad se caracterizan porque comprenden al menos una sal carboxilato metálica modificada o puesta en contacto con al menos una amina grasa fundida. Las composiciones de continuidad pueden ser capaces de actuar en un proceso de polimerización de modo continuo con un funcionamiento del reactor mejorado. En la presente también se describen métodos para fabricar composiciones de continuidad y procesos de polimerización que utilizan las composiciones de continuidad para la producción de polímeros de olefinas.

#### *Catalizadores*

Cualquier catalizador o combinación de catalizadores utilizados para polimerizar olefinas son adecuados para su uso en los procesos de polimerización de la presente descripción. A continuación se ofrece un análisis de diversos catalizadores como explicación.

#### *Definiciones generales*

Tal como se emplea en la presente, una "composición de catalizador" incluye uno o más componentes de catalizadores utilizados para polimerizar olefinas, y también puede incluir al menos un activador o, como alternativa, al menos un cocatalizador. Una composición de catalizador también puede incluir otros componentes, por ejemplo, soportes, y no se limita al componente de catalizador y/o activador o cocatalizador por sí solos o en combinación. La composición de catalizador puede incluir cualquier número adecuado de componentes de catalizadores en cualquier combinación, tal como se describe en la presente, así como cualquier activador o cocatalizador en cualquier combinación, tal como se describe en la presente. La composición de catalizador también puede contener uno o más componentes conocidos en la técnica por reducir o eliminar la suciedad del reactor.

Tal como se emplea en la presente, un "compuesto de catalizador" puede incluir cualquier compuesto que, cuando se activa, es capaz de catalizar la polimerización o la oligomerización de olefinas, y el compuesto de catalizador comprende al menos un átomo del grupo 3 a 12, y opcionalmente al menos un grupo saliente unido a él.

#### *Catalizadores convencionales*

Los catalizadores convencionales son los catalizadores de Ziegler-Natta tradicionales y el catalizador de cromo de tipo Phillip, muy conocidos en la técnica. Se describen ejemplos de catalizadores de metales de transición de tipo convencional en las patentes de EE. UU. n.ºs 4.115.639, 4.077.904, 4.482.687, 4.564.605, 4.721.763, 4.879.359 y 4.960.741. Los compuestos de catalizadores de metales de transición de tipo convencional que pueden usarse en la presente invención incluyen compuestos de metales de transición de los grupos III a VIII de la tabla periódica de los elementos.

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

Los catalizadores de metales de transición de tipo convencional basados en complejos de donantes de electrones de magnesio/titanio que son útiles en la invención se describen, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. n.ºs 4.302.565 y 4.302.566. El derivado de  $MgTiCl_6$  (acetato de etilo)<sub>4</sub> es uno de estos ejemplos. La solicitud de patente británica 2.105.355 describe diversos compuestos de catalizadores de vanadio de tipo convencional. Los ejemplos de compuestos de catalizadores de vanadio de tipo convencional incluyen trihaluro de vanadilo, alcoxihaluros y alcóxidos, tales como  $VOCl_3$ ,  $VOCl_2(OBu)$ , en el que Bu = butilo y,  $VO(OC_2H_5)_3$ ; tetrahaluro de vanadio y alcoxihaluros de vanadio, tales como  $VCl_4$  y  $VCl_3(OBu)$ ; acetatos de cloroacetilo y acetatos de vanadio y vanadilacetilo, tales como  $V(AcAc)_3$  y  $VCl_2(AcAc)$ , en los que (AcAc) es un acetato de acetilo. Los ejemplos de compuestos de catalizadores de vanadio de tipo convencional son  $VOCl_3$ ,  $VCl_4$  y  $VOCl_2-OR$ , en el que R es un radical hidrocarbonado, preferiblemente un radical hidrocarbonado alifático o aromático  $C_1$  a  $C_{10}$ , tal como etilo,

fenilo, isopropilo, butilo, propilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, hexilo, ciclohexilo, naftilo, y acetilacetatos de vanadio.

Los compuestos de catalizadores de cromo de tipo convencional, a menudo denominados catalizadores de tipo Phillips, adecuados para su uso en la presente invención pueden incluir  $\text{CrO}_3$ , cromoceno, cromiato de sililo, cloruro de cromilo ( $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ), cromo-2-etil-hexanoato, y acetilacetato de cromo ( $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ ). Se describen ejemplos, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. n.ºs 3.242.099 y 3.231.550.

Otros compuestos de catalizadores de metales de transición de tipo convencional y sistemas de catalizadores adecuados para su uso en la presente invención se describen en las patentes de EE. UU. n.ºs 4.124.532, 4.302.565, 4.302.566 y 5.763.723, y los documentos publicados EP-A2 0 416 815 A2 y EP-A1 0 420 436. Los catalizadores de metales de transición de tipo convencional de la invención también pueden tener la fórmula general  $\text{M}^m\text{X}_t\text{Y}_u\text{E}$ , en la que  $\text{M}^m$  es Mg, Mn y/o Ca;  $t$  es un número de 0,5 a 2;  $\text{M}^m$  es un metal de transición Ti, V y/o Zr; X es un halógeno, preferiblemente Cl, Br o I; Y puede ser igual o diferente, y es halógeno, solo o en combinación con oxígeno,  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{OR}$ ,  $-\text{SR}$ ,  $-\text{COOR}$  o  $-\text{OSOOR}$ , en las que R es un radical hidrocarbilo, en particular un radical alquilo, arilo, cicloalquilo o arilalquilo, un anión acetilacetato en una cantidad que satisfaga el estado de valencia de  $\text{M}^m$ ;  $u$  es un número de 0,5 a 20; E es un compuesto donante de electrones seleccionado de las siguientes clases de compuesto: (a) ésteres de ácidos carboxílicos orgánicos; (b) alcoholes; (c) éteres; (d) aminas; (e) ésteres del ácido carbónico; (f) nitrilos; (g) fosforamidas, (h) ésteres del ácido fosfórico y fosforoso, y (j) oxiclورو de fósforo. Los ejemplos de complejos que cumplen la anterior fórmula incluyen:  $\text{MgTiCl}_5 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{Mg}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_{12} \cdot 7\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{MgTiCl}_5 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{MgTiCl}_5 \cdot 100\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{MgTiCl}_5$  tetrahidrofurano,  $\text{MgTi}_2\text{Cl}_{12} \cdot 7\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ,  $\text{MgTi}_2\text{Cl}_{12} \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{MgTiCl}_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{MgTiCl}_6 \cdot 6\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ,  $\text{MgTiCl}_5(\text{OCH}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{MgTiCl}_5\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{MgTiBr}_2\text{Cl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ,  $\text{MnTiCl}_5 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{Cl}_{12} \cdot 7\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{MgZrCl}_6$  tetrahidrofurano. Otros catalizadores pueden incluir catalizadores catiónicos, tales como  $\text{AlCl}_3$ , y otros catalizadores de cobalto y hierro muy conocidos en la técnica.

Los compuestos de catalizadores de metales de transición de tipo convencional descritos en la presente pueden activarse con uno o más de los cocatalizadores de tipo convencional descritos a continuación.

#### *Cocatalizadores convencionales y otros componentes*

Los compuestos de cocatalizadores de tipo convencional para los anteriores compuestos de catalizadores de metales de transición de tipo convencional pueden representarse mediante la fórmula  $\text{M}^3\text{M}^4_v\text{X}^2_c\text{R}^3_{b-c}$ , en la que  $\text{M}^3$  es un metal del grupo IA, IIA, IIB e IIIA de la tabla periódica de los elementos;  $\text{M}^4$  es un metal del grupo IA de la tabla periódica de los elementos;  $v$  es un número de 0 a 1; cada  $\text{X}^2$  es cualquier halógeno;  $c$  es un número de 0 a 3; cada  $\text{R}^3$  es un radical hidrocarbonado monovalente o hidrógeno;  $b$  es un número de 1 a 4; y en la que  $b$  menos  $c$  es al menos 1. Otros compuestos de cocatalizadores organometálicos de tipo convencional para los anteriores compuestos de catalizadores de metales de transición de tipo convencional tienen la fórmula  $\text{M}^3\text{R}^3_k$ , en la que  $\text{M}^3$  es un metal del grupo IA, IIA, IIB o IIIA, tal como litio, sodio, berilio, bario, boro, aluminio, cinc, cadmio y galio;  $k$  es igual a 1, 2 o 3, dependiendo de la valencia de  $\text{M}^3$  y dicha valencia, a su vez, normalmente depende del grupo concreto al cual pertenece  $\text{M}^3$ ; y cada  $\text{R}^3$  puede ser cualquier radical hidrocarbonado monovalente.

Los ejemplos de compuestos de cocatalizadores organometálicos de tipo convencional del grupo IA, IIA y IIIA útiles con los compuestos de catalizadores de tipo convencional descritos anteriormente incluyen metil-litio, butil-litio, dihexilmercurio, butilmagnesio, dietilcadmio, bencilpotasio, dietilcinc, tri-n-butilaluminio, diisobutiletillitio, dietilcadmio, di-n-butilcinc y tri-n-amilboro y, en particular, los alquilos de aluminio, tales como trihexilaluminio, trietilaluminio, trimetilaluminio, y triisobutilaluminio. Otros compuestos de cocatalizadores de tipo convencional pueden incluir mono-organohaluros e hidruros de metales del grupo IIA, y mono- o diorganohaluros e hidruros de metales del grupo IIA. Los ejemplos de dichos compuestos de cocatalizadores de tipo convencional pueden incluir bromuro de diisobutilaluminio, dicloruro de isobutilboro, cloruro de metilmagnesio, cloruro de etilberilio, bromuro de etilcalcio, hidruro de diisobutilaluminio, hidruro de metilcadmio, hidruro de dietilboro, hidruro de hexilberilio, hidruro de dipropilboro, hidruro de octilmagnesio, hidruro de butilcinc, hidruro de dicloroboro, hidruro de dibromoaluminio e hidruro de bromocadmio. Los compuestos de cocatalizadores organometálicos de tipo convencional son conocidos por los expertos en la técnica, y puede encontrarse un análisis más completo de estos compuestos en las patentes de EE. UU. n.ºs 3.221.002 y 5.093.415.

#### *Catalizadores de metalloceno*

Los catalizadores de metalloceno pueden incluir compuestos de "medio sándwich," (es decir, al menos un ligando) y de "sándwich completo" (es decir, al menos dos ligandos) que tienen uno o más ligandos de Cp (ciclopentadienilo y ligandos isolobales con ciclopentadienilo) unidos al menos a un átomo de metal del grupo 3 al grupo 12, y uno o más grupos salientes unidos a dicho al menos un átomo de metal. En lo sucesivo, estos compuestos se denominarán "metallocenos" o "componentes del catalizador de metalloceno".

Dichos uno o más componentes del catalizador de metalloceno pueden representarse mediante la fórmula (I):



5 El átomo de metal "M" del compuesto de catalizador de metalloceno, tal como se describe a lo largo de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, puede seleccionarse del grupo que consiste en átomos de los grupos 3 a 12 y átomos del grupo de los lantánidos en una realización, y se selecciona del grupo que consiste en átomos de los grupos 4, 5 y 6 en una realización más concreta, y de átomos de Ti, Zr, Hf en una realización aún más concreta, y de Zr en una realización todavía más concreta. Los grupos se unen al átomo de metal "M" de modo que los compuestos descritos a continuación en las fórmulas y estructuras son neutros, a menos que se indique lo contrario. El ligando o ligandos Cp forman al menos un enlace químico con el átomo de metal M para formar el "compuesto de catalizador de metalloceno". Los ligandos Cp se diferencian de los grupos salientes unidos al compuesto de catalizador porque no son muy susceptibles a reacciones de sustitución/abstracción.

10 En una realización, M es como se describió anteriormente; cada X está unido químicamente a M; cada grupo Cp está unido químicamente a M; y n es 0 o un número entero de 1 a 4, o 1 o 2.

15 Los ligandos representados por Cp<sup>A</sup> y Cp<sup>B</sup> en la fórmula (I) pueden ser ligandos de ciclopentadienilo o ligandos isolobales con ciclopentadienilo iguales o diferentes, cualquiera o ambos pueden contener heteroátomos, y cualquiera o ambos pueden estar sustituidos con un grupo R. En una realización, Cp<sup>A</sup> y Cp<sup>B</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo y sus derivados sustituidos.

20 Independientemente, cada Cp<sup>A</sup> y Cp<sup>B</sup> de fórmula (I) puede estar no sustituido o sustituido con cualquiera o con una combinación de grupos sustituyentes R. Los ejemplos de grupos sustituyentes R, tal como se emplean en la estructura (I), incluyen radicales hidrógeno, hidrocarbilos, hidrocarbilos inferiores, hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbilos, alquilos, alquilos inferiores, alquilos sustituidos, heteroalquilos, alquenilos, alquenilos inferiores, alquenilos sustituidos, heteroalquenilos, alquinilos, alquinilos inferiores, alquinilos sustituidos, heteroalquinilos, alcoxis, alcoxis inferiores, ariloxis, hidroxilos, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, tioxis, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alcarilos, alcarilenos, haluros, haloalquilos, haloalquenilos, haloalquinilos, heteroalquilos, heterociclos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomos, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxycarbonilos, ariloxycarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquilcarbamoilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos, y sus combinaciones.

25 Los ejemplos más concretos de sustituyentes de alquilo R asociados con la fórmula (i) incluyen grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo, fenilo, metilfenilo, y terc-butilfenilo, incluyendo todos sus isómeros, por ejemplo, terc-butilo e isopropilo. Otros posibles radicales incluyen alquilos y arilos sustituidos, tales como, por ejemplo, radicales organometaloides sustituidos con fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, yodopropilo, bromohexilo, clorobencilo y hidrocarbilo que incluyen trimetilsililo, trimetilgermilo, metildietilsililo y similares; y radicales organometaloides sustituidos con hidrocarbilo que incluyen tris(trifluorometil)sililo, metilbis(difluorometil)sililo, bromometildimetilgermilo; y radicales de boro disustituidos que incluyen dimetilboro, por ejemplo; y radicales del grupo 15 disustituidos que incluyen dimetilamina, dimetilfosfina, difenilamina, metilfenilfosfina, radicales del grupo 16 que incluyen metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, metilsulfuro y etilsulfuro. Otros sustituyentes R incluyen olefinas tales como sustituyentes olefínicamente insaturados, que incluyen ligandos terminados en vinilo, por ejemplo 3-butenilo, 2-propenilo, 5-hexenilo. En una realización, al menos dos grupos R, dos grupos R adyacentes en una realización, se unen para formar una estructura de anillo que tiene de 3 a 30 átomos seleccionados del grupo que consiste en carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo, silicio, germanio, aluminio, boro y sus combinaciones. Además, un grupo sustituyente R, tal como 1-butanilo, puede formar una asociación de enlace con el elemento M.

30 Cada X en la fórmula (I) se selecciona independientemente del grupo que consiste en: cualquier grupo saliente en una realización; iones halógeno, hidruros, hidrocarbilos, hidrocarbilos inferiores, hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbilos, alquilos, alquilos inferiores, alquilos sustituidos, heteroalquilos, alquenilos, alquenilos inferiores, alquenilos sustituidos, heteroalquenilos, alquinilos, alquinilos inferiores, alquinilos sustituidos, heteroalquinilos, alcoxis, alcoxis inferiores, ariloxis, hidroxilos, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, tioxis, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alcarilos, alcarilenos, haluros, haloalquilos, haloalquenilos, haloalquinilos, heteroalquilos, heterociclos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomos, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxycarbonilos, ariloxycarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquilcarbamoilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos, y sus combinaciones. En otra realización, X es alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, alquenilos C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>, arilos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, alcoxis C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, ariloxis C<sub>6</sub> a C<sub>16</sub>, alquilariloxis C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub>, fluoroalquilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, fluoroarilos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, e hidrocarburos que contienen heteroátomos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, y sus derivados sustituidos. En algunas realizaciones, X se selecciona de hidruro, iones halógeno, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, alquenilos C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub>, alcoxis C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, ariloxis C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub>, alquilariloxis C<sub>7</sub> a C<sub>16</sub>, alquilcarboxilatos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, alquilcarboxilatos fluorados C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, arilcarboxilatos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, alquilarilcarboxilatos C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub>, fluoroalquilos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, fluoroalquenilos C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>, y fluoroalquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub>. En algunas realizaciones, X se selecciona de hidruro, cloruro, fluoruro, metilo, fenilo, fenoxi, benzoxi, tosilo, fluorometilos y fluorofenilos. En algunas realizaciones, X se selecciona de alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, alquenilos C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>, arilos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> sustituidos, arilos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> sustituidos, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub> sustituidos, y alquilos que contienen heteroátomos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, arilos que contienen heteroátomos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> y alquilarilos que contienen heteroátomos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> en una realización más concreta; cloruro, fluoruro, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, alquenilos C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub>, alquilos halogenados C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, alquenilos halogenados C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>, y alquilarilos halogenados C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub>. En algunas

realizaciones, X se selecciona de fluoruro, metilo, etilo, propilo, fenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, fluorometilos (mono-, di- y trifluorometilos) y fluorofenilos (mono-, di-, tri-, tetra- y pentafluorofenilos).

El compuesto y/o componente de catalizador de metalloceno puede incluir los que tienen la fórmula (I), en la que  $Cp^A$  y  $Cp^B$  están unidos entre sí mediante al menos un grupo de puente, (A), de modo que la estructura está representada por la fórmula (II):



Estos compuestos con puente representados por la fórmula (II) se conocen como "metallocenos con puente".  $Cp^A$ ,  $Cp^B$ , M, X y n son como se definió anteriormente para la fórmula (I); y en la que cada ligando Cp está químicamente unido a M, y (A) está químicamente unido a cada Cp. Los ejemplos de grupo de puente (A) incluyen alquilos divalentes, alquilos inferiores divalentes, alquilos sustituidos divalentes, heteroalquilos divalentes, alquenos divalentes, alquenos inferiores divalentes, alquenos sustituidos divalentes, heteroalquenos divalentes, alquinos divalentes, alquinos inferiores divalentes, alquinos sustituidos divalentes, heteroalquinos divalentes, alcoxis divalentes, alcoxis inferiores divalentes, ariloxis divalentes, alquiltios divalentes, alquiltios inferiores divalentes, ariltios divalentes, arilos divalentes, arilos sustituidos divalentes, heteroarilos divalentes, aralquilos divalentes, aralquenos divalentes, aralquenos inferiores divalentes, aralquenos sustituidos divalentes, heteroaralquenos divalentes, haloalquenos divalentes, heteroalquenos divalentes, heterociclos divalentes, heteroarilos divalentes, grupos que contienen heteroátomos divalentes, hidrocarbilos divalentes, hidrocarbilos inferiores divalentes, hidrocarbilos sustituidos divalentes, heterohidrocarbilos divalentes, sililos divalentes, borilos divalentes, fosfinos divalentes, fosfinas divalentes, aminos divalentes, aminas divalentes, éteres divalentes, y tioéteres divalentes. Otros ejemplos del grupo de puente A incluyen grupos hidrocarbonados divalentes que contienen al menos un átomo del grupo 13 a 16, tal como al menos uno de un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, aluminio, boro, germanio y estaño y sus combinaciones; en el que el heteroátomo también puede ser un alquilo o arilo  $C_1$  a  $C_{12}$  sustituido para satisfacer la valencia neutra. El grupo de puente (A) también puede contener grupos sustituyentes R como se definió anteriormente para la fórmula (I) que incluyen radicales halógeno y hierro. Los ejemplos más concretos de un grupo de puente (A) están representados por alquenos  $C_1$  a  $C_6$ , alquenos  $C_1$  a  $C_6$  sustituidos, oxígeno, azufre,  $R'_2C=$ ,  $R'_2Si=$ ,  $-Si(R')_2Si(R'_2)-$ ,  $R'_2Ge=$ ,  $R'P=$  (en los que "=" representa dos enlaces químicos), en los que R' se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidruro, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, organometaloide sustituido con hidrocarbilo, organometaloide sustituido con halocarbilo, boro disustituido, átomos del grupo 15 disustituidos, átomos del grupo 16 sustituidos, y radicales halógeno; y en el que dos o más R' pueden unirse para formar un anillo o un sistema de anillo. El componente de catalizador de metalloceno con puente de fórmula (II) puede tener dos o más grupos de puente (A).

Otros ejemplos de un grupo de puente (A) incluyen metileno, etileno, etilideno, propilideno, isopropilideno, difenilmetileno, 1,2-dimetiletileno, 1,2-difeniletileno, 1,1,2,2-tetrametiletileno, dimetilsililo, dietilsililo, metiletilsililo, trifluorometilbutilsililo, bis(trifluorometil)sililo, di(n-butil)sililo, di(n-propil)sililo, di(i-propil)sililo, di(n-hexil)sililo, dicitclohexilsililo, difenilsililo, ciclohexilfenilsililo, t-butilciclohexilsililo, di(t-butilfenil)sililo, di(p-tolil)sililo y los correspondientes restos en los que el átomo de Si es reemplazado por un átomo de Ge o C; dimetilsililo, dietilsililo, dimetilgermilo y dietilgermilo.

El grupo de puente (A) también puede ser cíclico y comprender, por ejemplo, de 4 a 10, de 5 a 7 miembros del anillo en una realización más concreta. Los miembros del anillo pueden seleccionarse de los elementos mencionados anteriormente, de uno o más de B, C, Si, Ge, N y O en una realización concreta. Los ejemplos de estructuras de anillo que pueden estar presentes como resto de puente o ser parte de este son ciclobutilideno, ciclopentilideno, ciclohexilideno, cicloheptilideno, ciclooctilideno y los correspondientes anillos en los que uno o dos átomos de carbono están reemplazados por al menos uno de Si, Ge, N y O, en particular, Si y Ge. La disposición del enlace entre el anillo y los grupos Cp puede ser cis-, trans-, o una combinación.

Los grupos de puente cíclicos (A) pueden estar saturados o insaturados y/o portar uno o más sustituyentes y/o estar condensados con una o más estructuras de anillo. Si están presentes, dichos uno o más sustituyentes se seleccionan del grupo que consiste en hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo, tal como metilo) y halógeno (por ejemplo, F, Cl) en una realización. Dichos uno o más grupos Cp a los que los anteriores restos de puente cíclicos pueden estar opcionalmente condensados pueden estar saturados o insaturados, y se seleccionan del grupo que consiste en los que tienen de 4 a 10, más en concreto 5, 6 o 7 miembros del anillo (seleccionados del grupo que consiste en C, N, O y S en una realización concreta) tales como, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo y fenilo. Además, estas estructuras de anillo pueden estar en sí mismas condensadas, tales como, por ejemplo, en el caso de un grupo naftilo. Además, estas estructuras de anillo (opcionalmente condensadas) pueden portar uno o más sustituyentes. Los ejemplos ilustrativos de estos sustituyentes son grupos hidrocarbilo (en particular, alquilo) y átomos de halógeno.

Los ligandos  $Cp^A$  y  $Cp^B$  de fórmulas (I) y (II) son diferentes entre sí en una realización, y son iguales en otra realización.

Los componentes de catalizador de metalloceno pueden incluir compuesto de metalloceno de monoligando (por ejemplo, componentes de catalizador de monociclopentadienilo), tal como se describe en el documento WO 93/08221, por ejemplo.

Dicho al menos un componente de catalizador de metaloceno puede ser un metaloceno de "medio sándwich" sin puente representado por la fórmula (IV):



5 en la que  $\text{Cp}^{\text{A}}$  es como se definió para los grupos Cp en (I) y es un ligando que está unido a M; cada Q está independientemente unido a M; Q también está unido a  $\text{Cp}^{\text{A}}$  en una realización; X es un grupo saliente, como se describió anteriormente en (I); n varía de 0 a 3, y es 1 o 2 en una realización; q varía de 0 a 3, y es 1 o 2 en una realización. En una realización,  $\text{Cp}^{\text{A}}$  se selecciona del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo, sus versiones sustituidas y sus combinaciones.

10 En la fórmula (IV), Q se selecciona del grupo que consiste en  $\text{ROO}^{\text{R}}$ ,  $\text{RO}^{\text{R}}$ ,  $\text{R(O)}^{\text{R}}$ ,  $-\text{NR}^{\text{R}}$ ,  $-\text{CR}_2^{\text{R}}$ ,  $-\text{S}^{\text{R}}$ ,  $-\text{NR}_2^{\text{R}}$ ,  $-\text{CR}_3^{\text{R}}$ ,  $-\text{SR}^{\text{R}}$ ,  $-\text{SiR}_3^{\text{R}}$ ,  $-\text{PR}_2^{\text{R}}$ ,  $-\text{H}^{\text{R}}$ , y grupos arilo sustituidos y no sustituidos, en los que R se selecciona del grupo que consiste en hidrocarbilos, hidrocarbilos inferiores, hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbilos, alquilos, alquilos inferiores, alquilos sustituidos, heteroalquilos, alquenilos, alquenilos inferiores, alquenilos sustituidos, heteroalquenilos, alquinilos, alquinilos inferiores, alquinilos sustituidos, heteroalquinilos, alcoxis, alcoxis inferiores, ariloxis, hidroxilos, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, tioxis, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alcarilos, alcarilenos, haluros, haloalquilos, haloalquenilos, haloalquinilos, heteroalquilos, heteroarilos, heteroalquilos, grupos que contienen heteroátomos, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxycarbonilos, ariloxycarbonilos, carbamoílos, alquil- y dialquilcarbamoílos, aciloxis, acilaminos, aroílamino, y sus combinaciones. En algunas realizaciones, R se selecciona de alquilos  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_6$ , arilos  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{12}$ , alquilaminas  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_6$ , alquilarilaminas  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{12}$ , alcoxis  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_6$ , y ariloxis  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{12}$ . Los ejemplos de Q incluyen restos carbamatos  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{12}$ , carboxilatos  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{12}$  (por ejemplo, pivalato), alilos  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_{20}$ , y heteroalilo  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_{20}$ .

20 Descritos de otro modo, los metalocenos de "medio sándwich" anteriores pueden describirse como en la fórmula (II), tal como se describe, por ejemplo, en el documento US 6.069.213:



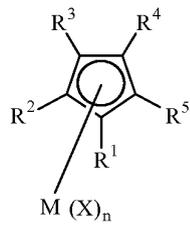
25 en la que M,  $\text{Cp}^{\text{A}}$ , X y n son como se definió anteriormente;  $\text{Q}_2\text{GZ}$  forma una unidad de ligando polidentada (por ejemplo, pivalato), en la que al menos uno de los grupos Q forma un enlace con M, y se define de modo que cada Q se selecciona independientemente del grupo que consiste en  $-\text{O}^{\text{R}}$ ,  $-\text{NR}^{\text{R}}$ ,  $-\text{CR}_2^{\text{R}}$  y  $-\text{S}^{\text{R}}$ ; G es carbono o silicio; y Z se selecciona del grupo que consiste en R,  $-\text{OR}^{\text{R}}$ ,  $-\text{NR}_2^{\text{R}}$ ,  $-\text{CR}_3^{\text{R}}$ ,  $-\text{SR}^{\text{R}}$ ,  $-\text{SiR}_3^{\text{R}}$ ,  $-\text{PR}_2^{\text{R}}$ , e hidruro, con la condición de que cuando Q es  $-\text{NR}^{\text{R}}$ , entonces Z se selecciona del grupo que consiste en  $-\text{OR}^{\text{R}}$ ,  $-\text{NR}_2^{\text{R}}$ ,  $-\text{SR}^{\text{R}}$ ,  $-\text{SiR}_3^{\text{R}}$ ,  $-\text{PR}_2^{\text{R}}$ ; y con la condición de que la valencia neutra para Q sea satisfecha por Z; y en la que cada R se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrocarbilos, hidrocarbilos inferiores, hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbilos, alquilos, alquilos inferiores, alquilos sustituidos, heteroalquilos, alquenilos, alquenilos inferiores, alquenilos sustituidos, heteroalquenilos, alquinilos, alquinilos inferiores, alquinilos sustituidos, heteroalquinilos, alcoxis, alcoxis inferiores, ariloxis, hidroxilos, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, tioxis, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alcarilos, alcarilenos, haluros, haloalquilos, haloalquenilos, haloalquinilos, heteroalquilos, heterociclos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomos, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxycarbonilos, ariloxycarbonilos, carbamoílos, alquil- y dialquilcarbamoílos, aciloxis, acilaminos, aroílamino, y sus combinaciones. En otra realización, R se selecciona del grupo que consiste en grupos que contienen heteroátomos  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{10}$ , alquilos  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{10}$ , arilos  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{12}$ , alquilarilos  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{12}$ , alcoxis  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{10}$ , y ariloxis  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{12}$ ;

n es 1 o 2 en una realización concreta;

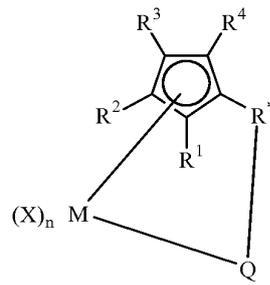
T es un grupo de puente seleccionado del grupo que consiste en alquilenos  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{10}$ , arilenos  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{12}$  y grupos que contienen heteroátomos  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{10}$ , y grupos heterocíclicos  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{12}$ ; en los que cada grupo T une con puente grupos " $\text{Cp}^{\text{A}}\text{M}(\text{Q}_2\text{GZ})\text{X}_n$ " adyacentes, y están unidos químicamente a los grupos  $\text{Cp}^{\text{A}}$ ;

45 m es un número entero de 1 a 7; m es un número entero de 2 a 6 en una realización más concreta.

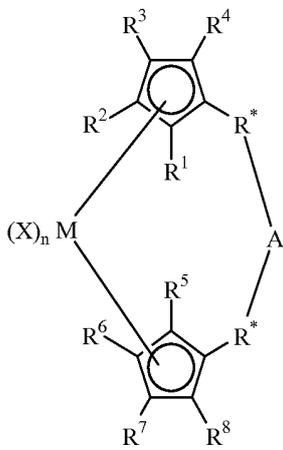
El componente de catalizador de metaloceno puede describirse de modo más concreto con las estructuras (VIa), (VIb), (VIc), (VI d), (VIe), y (VIf):



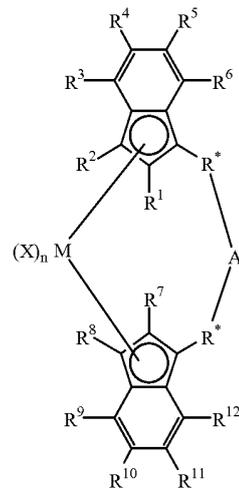
(VIa-i)



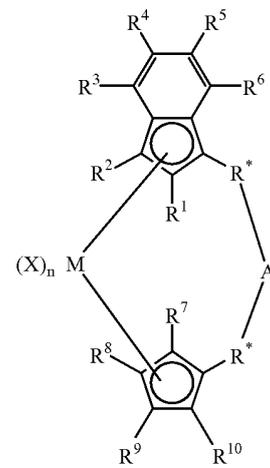
(VIa-ii)



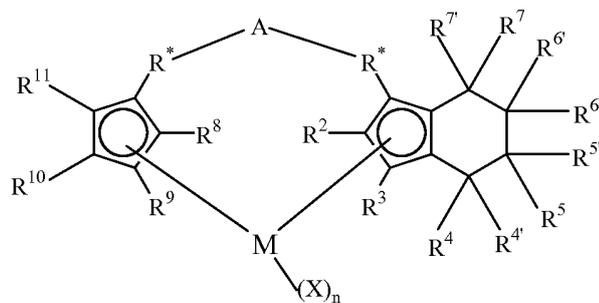
(VIb)



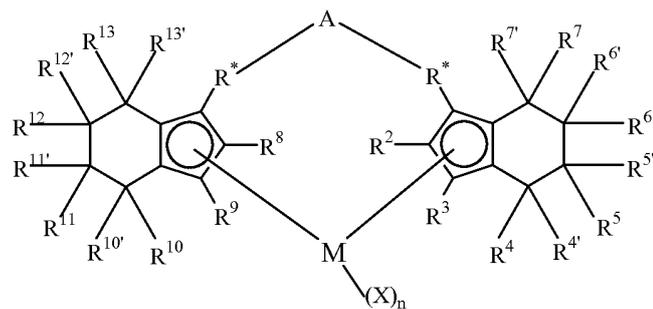
(VIc)



(VIId)



(VIe)



(VIIf)

- en las que en las estructuras (VIa) a (VIg), M se selecciona del grupo que consiste en átomos del grupo 3 al grupo 12, se selecciona del grupo que consiste en átomos del grupo 3 al grupo 10, se selecciona del grupo que consiste en átomos del grupo 3 al grupo 6, se selecciona del grupo que consiste en átomos del grupo 4, se selecciona del grupo que consiste en Zr y Hf; o es Zr; en las que Q en (VIa) a (VIg) se selecciona del grupo que consiste en hidrocarbilos, hidrocarbilos inferiores, hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbilos, alquilos, alquilos inferiores, alquilos sustituidos, heteroalquilos, alquilenos, alquilenos inferiores, alquilenos sustituidos, heteroalquilenos, alquilenos, alquilenos inferiores, alquilenos sustituidos, heteroalquilenos, alcoxis, alcoxis inferiores, ariloxis, hidroxilos, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, tioxis, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alcarilos, alcarilenos, haluros, haloalquilos, haloalquilenos, haloalquilenos, heteroalquilos, heterociclos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomos, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltios, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxycarbonilos, ariloxycarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquilcarbamoilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos, alquilenos, arilos, arilenos, alcoxis, ariloxis, aminas, arilaminas (por ejemplo, piridilo), alquilaminas, fosfinas, alquifosfinas, alquilos sustituidos, arilos sustituidos, alcoxis sustituidos, ariloxis sustituidos, aminas sustituidas, alquilaminas sustituidas, fosfinas sustituidas, alquifosfinas sustituidas, carbamatos, heteroalilos, carboxilatos (los ejemplos de carbamatos y carboxilatos adecuados incluyen trimetilacetato, trimetilacetato, metilacetato, p-toluato, benzoato, dietilcarbamato, y dimetilcarbamato), alquilos fluorados, arilos fluorados, y alquilcarboxilatos fluorados; en las que los grupos saturados que definen Q comprenden de 1 a 20 átomos de carbono en una realización; y en las que los grupos aromáticos comprenden de 5 a 20 átomos de carbono en una realización; en las que R\* puede seleccionarse de alquilos divalentes, alquilos inferiores divalentes, alquilos sustituidos divalentes, heteroalquilos divalentes, alquilenos divalentes, alquilenos inferiores divalentes, alquilenos sustituidos divalentes, heteroalquilenos divalentes, alquilenos divalentes, alquilenos inferiores divalentes, alquilenos sustituidos divalentes, heteroalquilenos divalentes, alcoxis divalentes, alcoxis inferiores divalentes, ariloxis divalentes, alquiltios divalentes, alquiltios inferiores divalentes, ariltios divalentes, arilos divalentes, arilos sustituidos divalentes, heteroarilos divalentes, aralquilos divalentes, aralquilenos divalentes, alcarilos divalentes, alcarilenos divalentes, haloalquilos divalentes, haloalquilenos divalentes, haloalquilenos divalentes, heteroalquilos divalentes, heterociclos divalentes, heteroarilos divalentes, grupos que contienen heteroátomos divalentes, hidrocarbilos divalentes, hidrocarbilos inferiores divalentes, hidrocarbilos sustituidos divalentes, heterohidrocarbilos divalentes, sililos divalentes, borilos divalentes, fosfinos divalentes, fosfinas divalentes, aminos divalentes, aminas divalentes, éteres divalentes, y tioéteres divalentes. Además, R\* puede proceder del grupo de hidrocarbilenos divalentes e hidrocarbilenos que contienen heteroátomos; puede seleccionarse del grupo que consiste en alquilenos, alquilenos sustituidos e hidrocarbilenos que contienen heteroátomos; puede seleccionarse del grupo que consiste en alquilenos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, alquilenos sustituidos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, e hidrocarbilenos que contienen heteroátomos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>; o puede seleccionarse del grupo que consiste en alquilenos C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>. Ambos grupos R\* pueden ser idénticos en las estructuras (VIg).
- A es como se describió anteriormente para (A) en la estructura (II) y, más en concreto, puede seleccionarse del grupo que consiste en un enlace químico, -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -NR-, =SiR<sub>2</sub>, =GeR<sub>2</sub>, =SnR<sub>2</sub>, -R<sub>2</sub>SiSiR<sub>2</sub>-, RP=, alquilenos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, alquilenos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> sustituidos, hidrocarburos cíclicos divalentes C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> y grupos arilos sustituidos y no sustituidos en una realización; puede seleccionarse del grupo que consiste en hidrocarburos cíclicos C<sub>5</sub> a C<sub>8</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, =CR<sub>2</sub> y =SiR<sub>2</sub>; en las que R se selecciona del grupo que consiste en alquilos, cicloalquilos, arilos, alcoxis, fluoroalquilos e hidrocarburos que contienen heteroátomos; R se selecciona del grupo que consiste en alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, fenilos sustituidos, fenilo, y alcoxis C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>; o R se selecciona del grupo que consiste en metoxi, metilo, fenoxi, y fenilo; en las que A puede estar ausente en otra realización, en cuyo caso cada R\* se define como en R<sup>1</sup>-R<sup>13</sup>; cada X es como se describió anteriormente en (I); n es un número entero de 0 a 4, y de 1 a 3 en otra realización, y 1 o 2 en otra realización; y R<sup>1</sup> a R<sup>13</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en radicales hidrógeno, hidrocarbilos, hidrocarbilos inferiores, hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbilos, alquilos, alquilos inferiores, alquilos sustituidos, heteroalquilos, alquilenos, alquilenos inferiores, alquilenos sustituidos, heteroalquilenos, alquilenos, alquilenos inferiores, alquilenos sustituidos, heteroalquilenos, alcoxis, alcoxis inferiores, ariloxis, hidroxilos, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, tioxis, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alcarilos, alcarilenos, haluros, haloalquilos, haloalquilenos, haloalquilenos, heteroalquilos, heterociclos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomos, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltios, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxycarbonilos, ariloxycarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquilcarbamoilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos. A través de R<sup>13</sup> también puede seleccionarse independientemente de alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, alquilenos C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>, arilos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, alcoxis C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, fluoroalquilos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, fluoroarilos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, e hidrocarburos que contienen heteroátomos C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> y sus derivados sustituidos; puede seleccionarse del grupo que consiste en un radical hidrógeno, radical flúor, radical cloro, radical bromo, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, alquilenos C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub>, fluoroalquilos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, fluoroalquilenos C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>, fluoroalquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>18</sub>; o un radical hidrógeno, radical flúor, radical cloro, grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, hexilo, fenilo, 2,6-dimetilfenilo, y 4-terc-butilfenilo; en las que los grupos R adyacentes pueden formar un anillo saturado, parcialmente saturado o completamente saturado.
- La estructura del componente de catalizador de metalloceno representado por (VIa) puede tomar muchas formas, tal como se describe, por ejemplo, en los documentos US 5.026.798, US 5.703.187, y US 5.747.406, incluyendo una estructura dimérica u oligomérica, tal como se describe, por ejemplo, en los documentos US 5.026.798 y US 6.069.213.

Para el metaloceno representado en (VIId), R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden formar un sistema de anillo de carbonos de 6 miembros conjugado que puede estar o no sustituido.

Se contempla que los componentes de catalizadores de metaloceno descritos anteriormente incluyan sus isómeros estructurales u ópticos o enantioméricos (mezcla racémica), o pueden ser un enantiómero puro.

- 5 Tal como se emplea en la presente, un único componente de catalizador de metaloceno con puente asimétricamente sustituido que tiene un isómero racémico y/o mesoisómero no constituye, en sí mismo, al menos dos componentes de catalizador de metaloceno con puente diferentes.

El "compuesto de catalizador de metaloceno", también denominado en la presente el "componente de catalizador de metaloceno", puede comprender cualquier combinación de cualquier realización descrita en la presente.

- 10 Los catalizadores y compuestos de metaloceno son conocidos en la técnica y puede utilizarse cualquiera o más en la presente. Los metalocenos adecuados incluyen todos los metalocenos descritos y referidos en las patentes de EE. UU. citadas anteriormente, así como los descritos y referidos en las patentes de EEUU n.ºs 7.179.876, 7.169.864, 7.157.531, 7.129.302, 6.995.109, 6.958.306, 6.884.748, 6.689.847, la solicitud de patente de EE. UU. n.º de publicación 2007/0055028, y las solicitudes PCT publicadas n.ºs WO 97/22635, WO 00/699/22, WO 01/30860, 15 WO 01/30861, WO 02/46246, WO 02/50088, WO 04/026921, y WO 06/019494. Otros catalizadores adecuados para su uso en la presente incluyen los referidos en las patentes de EEUU n.ºs 6.309.997, 6.265.338, la solicitud de patente de EE. UU. n.º de publicación 2006/019925, y los siguientes artículos: Chem. Rev., 2000, 100, 1253, Resconi; Chem. Rev., 2003, 103, 283; Chem. Eur. J., 2006, 12, 7546, Mitsui; J. Mol. Catal. A., 2004, 213, 141; Macromol. Chem. Phys., 2005, 206, 1847; y J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 6847.

20 *Catalizadores que contienen átomos del grupo 15*

La composición de catalizador puede incluir uno o más catalizadores de metaloceno como se describió anteriormente y/u otros catalizadores de poliolefina convencionales, así como los catalizadores que contienen átomos del grupo 15 descritos a continuación.

- 25 Los catalizadores "que contienen átomos del grupo 15" o catalizadores "que contienen grupo 15" pueden incluir complejos de átomos de metales del grupo 3 a 12, en los que el átomo de metal tiene coordinación 2 a 8, el resto o restos de coordinación incluyen al menos dos átomos del grupo 15, y hasta cuatro átomos del grupo 15. En una realización, el componente de catalizador que contiene átomos del grupo 15 es un complejo de un metal del grupo 4 y de uno a cuatro ligandos, de modo que el metal del grupo 4 tiene al menos coordinación 2, y el resto o restos de coordinación incluyen al menos dos nitrógenos. Los compuestos representativos que contienen átomos del grupo 15 se describen, por ejemplo, en los documentos WO 99/01460, EP A1 0 893 454, las patentes de EE. UU. n.ºs 30 5.318.935, 5.889.128, 6.333.389 B2 y 6.271.325 B1.

- Los componentes de catalizador que contiene átomos del grupo 15 pueden incluir complejos de imino-fenol del grupo 4, complejos de bis(amida) del grupo 4, y complejos de piridil-amida del grupo 4 que son activos en la polimerización de olefinas en cualquier grado. El componente de catalizador que contiene átomos del grupo 15 35 puede incluir un complejo de bisamida, tal como [(2,3,4,5,6 Me<sub>5</sub>C<sub>6</sub>)NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>ZrBz<sub>2</sub>.

*Catalizadores mixtos*

Dentro del alcance de esta invención también se incluye que un tipo de compuesto de catalizador descrito anteriormente pueda combinarse con otro tipo de compuesto de catalizador descrito en la presente, con uno o más activadores o métodos de activación descritos a continuación.

- 40 La invención también contempla que otros catalizadores puedan combinarse con los compuestos de catalizador de metaloceno de la invención. Por ejemplo, véanse las patentes de EE. UU. n.ºs 4.937.299, 4.935.474, 5.281.679, 5.359.015, 5.470.811, y 5.719.241.

- Además, uno o más compuestos de catalizadores de metaloceno o sistemas de catalizadores pueden usarse en combinación con uno o más compuestos de catalizadores o sistemas de catalizadores de tipo convencional. Los 45 ejemplos de catalizadores y sistemas de catalizadores mixtos se describen en las patentes de EE. UU. n.ºs 4.159.965, 4.325.837, 4.701.432, 5.124.418, 5.077.255, 5.183.867, 5.391.660, 5.395.810, 5.691.264, 5.723.399 y 5.767.031, y en la publicación PCT WO 96/23010, publicada el 1 de agosto de 1996.

- También se contempla que dos o más catalizadores de metales de transición de tipo convencional puedan combinarse con uno o más cocatalizadores de tipo convencional. Se describen ejemplos de catalizadores de 50 metales de transición de tipo convencional mixtos, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. n.ºs 4.154.701, 4.210.559, 4.263.422, 4.672.096, 4.918.038, 5.198.400, 5.237.025, 5.408.015 y 5.420.090.

*Activadores y métodos de activación para compuestos de catalizadores*

Un activador se define, en sentido amplio, como cualquier combinación de reactivos que aumenta la tasa a la cual un compuesto de metal de transición oligomeriza o polimeriza monómeros insaturados, tales como olefinas. Los

compuestos de catalizadores pueden activarse para la catálisis de la oligomerización y/o la polimerización de cualquier manera que sea suficiente para permitir la oligomerización y/o polimerización catiónica o coordinación.

El activador puede ser una base de Lewis, tal como, por ejemplo, éter dietílico, éter dimetílico, etanol o metanol. Otros activadores que pueden usarse incluyen los descritos en el documento WO 98/07515, tales como fluoroaluminato de tris(2,2',2"-nonafluorobifenilo).

Pueden usarse combinaciones de activadores. Por ejemplo, pueden emplearse alumoxanos y activadores ionizantes en combinaciones; véanse, por ejemplo, los documentos EP-B1 0 573 120, WO 94/07928 y WO 95/14044, y las patentes de EE. UU. n.ºs 5.153.157 y 5.453.410. El documento WO 98/09996 describe compuestos de catalizadores de metaloceno activantes con percloratos, peryodatos y yodatos, incluyendo sus hidratos. Los documentos WO 98/30602 y WO 98/30603 describen el uso de (2,2'-bisfenilditrimetilsilicato) de litio.4THF como un activador para un compuesto de catalizador de metaloceno. El documento WO 99/18135 describe el uso de activadores de organoboro-aluminio. El documento EP-B1-0 781 299 describe la utilización de una sal de sili-litio en combinación con un anión compatible no coordinante. El documento WO 2007/024773 sugiere el uso de soportes de activadores que pueden comprender un óxido sólido tratado de modo químico, arcilla mineral, silicato mineral, o cualquiera de sus combinaciones. Además, también se contemplan métodos de activación, tales como la utilización de radiación (véase el documento EP-B1-0 615 981), oxidación electroquímica, como métodos de activación con el objetivo de convertir el precursor o compuesto de catalizador de metaloceno neutro en un catión de metaloceno capaz de polimerizar olefinas. Otros activadores o métodos para activar un compuesto de catalizador de metaloceno se describen, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. n.ºs 5.849.852, 5.859.653 y 5.869.723, y el documento PCT WO 98/32775.

Los alumoxanos también pueden utilizarse como activadores en la composición de catalizador. Los alumoxanos, en general, son compuestos oligoméricos que contienen subunidades de -A1(R)-O-, en las que R es un grupo alquilo. Los ejemplos de alumoxanos incluyen metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado (MMAO), etilalumoxano e isobutilalumoxano. Los alquilalumoxanos y los alquilalumoxanos modificados son adecuados como activadores de catalizadores, en particular cuando el ligando abstraible es un haluro. También pueden emplearse mezclas de diferentes alumoxanos y alumoxanos modificados. Para más descripciones, véanse las patentes de EE. UU. n.ºs 4.665.208, 4.952.540, 5.041.584, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031 y los documentos EP 0 561 476 A1, EP 0 279 586 B1, EP 0 516 476 A, EP 0 594 218 A1 y WO 94/10180.

Los alumoxanos pueden producirse mediante la hidrólisis del respectivo compuesto de trialquilaluminio. El MMAO puede producirse mediante la hidrólisis de trimetilaluminio y un trialquilaluminio superior, tal como triisobutilaluminio. Los MMAO en general son más solubles en disolventes alifáticos y son más estables durante su conservación. Existe una diversidad de métodos para preparar alumoxano y alumoxanos modificados, cuyos ejemplos se describen, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. n.ºs 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031, 5.391.793, 5.391.529, 5.693.838, 5.731.253, 5.731.451, 5.744.656, 5.847.177, 5.854.166, 5.856.256 y 5.939.346, y las publicaciones europeas EP-A-0 561 476, EP-B1-0 279 586, EP-A-0 594-218 y EP-B1-0 586 665, y los documentos WO 94/10180 y WO 99/15534. Puede usarse un metilalumoxano transparente. Un alumoxano turbio o gelificado puede filtrarse para producir una disolución transparente, o un alumoxano transparente puede decantarse desde la disolución turbia. Otro alumoxano es un cocatalizador de metilalumoxano modificado (MMAO) de tipo 3A (disponible en el mercado en Akzo Chemicals, Inc. con el nombre comercial de Modified Methylalumoxane type 3A, descrito en la patente de EE. UU. n.º 5.041.584).

También puede usarse un activador ionizante o estequiométrico, neutro o iónico, tal como tri(n-butil)amonio-tetrakis(pentafluorofenil)boro, un precursor de trisperfluorofenilboro metaloide o un precursor de trisperfluoronaftilboro metaloide, aniones de heteroborano polihalogenados (véase, por ejemplo, el documento WO 98/43983), ácido bórico (véase, por ejemplo, la patente de EE. UU. n.º 5.942.459) o sus combinaciones. Los activadores neutros o iónicos pueden usarse por sí solos o en combinación con activadores de alumoxano o alumoxano modificado.

Los ejemplos de activadores estequiométricos neutros pueden incluir boro, telurio, aluminio, galio e indio trisustituídos o sus mezclas. Los tres grupos sustituyentes pueden seleccionarse cada uno independientemente del grupo de alquilos, alquilenilos, halógenos, alquilos sustituidos, arilos, arilhaluros, alcoxi y haluros. Los tres grupos sustituyentes pueden seleccionarse independientemente del grupo de halógenos, compuestos de arilo mono- o multicíclico (incluyendo halosustituído), alquilo y alqueniilo y sus mezclas; en una clase de realizaciones son grupos alqueniilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, grupos alcoxi que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, y grupos arilo que tienen de 3 a 20 átomos de carbono (incluyendo arilos sustituidos). Como alternativa, los tres grupos son alquilos que tienen de 1 a 4 grupos carbono, fenilo, naftilo o sus mezclas. Los tres grupos pueden ser grupos arilo halogenados, en una realización fluorados. En otras realizaciones ilustrativas, el activador estequiométrico neutro es trisperfluorofenilboro o trisperfluoronaftilboro.

Los compuestos activadores estequiométricos iónicos pueden contener un protón activo o algún otro catión asociado, pero no coordinado (o solo laxamente coordinado) con el ion remanente del compuesto ionizante. Estos

compuestos se describen, por ejemplo, en las publicaciones europeas EP-A-0 570 982, EP-A-0 520 732, EP-A-0 495 375, EP-B1-0 500 944, EP-A-0 277 003 y EP-A-0 277 004, y las patentes de EE. UU. n.ºs 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197, 5.241.025, 5.384.299 y 5.502.124.

#### Soportes

5 Los compuestos de catalizadores descritos anteriormente pueden combinarse con uno o más soportes usando uno de los métodos de soporte muy conocidos en la técnica o como se describe a continuación. Por ejemplo, el compuesto de catalizador puede usarse en una forma con soporte, tal como depositado sobre el soporte, puesto en contacto con el soporte o incorporado en el soporte, adsorbido o absorbido dentro o sobre el soporte.

10 Tal como se emplea en la presente, el término "soporte" se refiere a compuestos que comprenden óxidos y cloruros del grupo 2, 3, 4, 5, 13 y 14. Los soportes adecuados incluyen, por ejemplo, sílice, óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de circonio, montmorillonita, filosilicato, alúmina, sílice-alúmina, sílice-cromo, sílice-óxido de titanio, cloruro de magnesio, grafito, óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de circonio, montmorillonita, y filosilicato.

15 El soporte puede poseer un tamaño promedio de partícula en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 500  $\mu\text{m}$ , o de aproximadamente 1 a aproximadamente 200  $\mu\text{m}$ , o de aproximadamente 1 a aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ , o de aproximadamente 5 a aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ .

El soporte puede tener un tamaño promedio de partícula en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 1000 Å, o de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 Å, o de 75 a aproximadamente 350 Å.

El soporte puede tener una superficie específica en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 700  $\text{m}^2/\text{g}$ , o de aproximadamente 50 a aproximadamente 500  $\text{m}^2/\text{g}$ , o de aproximadamente 100 a aproximadamente 400  $\text{m}^2/\text{g}$ .

20 El soporte puede tener un volumen de poro en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0  $\text{cc}/\text{g}$ , o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,5  $\text{cc}/\text{g}$ , o de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3,0  $\text{cc}/\text{g}$ .

25 El soporte, tal como un óxido inorgánico, puede tener una superficie específica en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 700  $\text{m}^2/\text{g}$ , un volumen de poro de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0  $\text{cc}/\text{g}$ , y un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 1 a aproximadamente 500  $\mu\text{m}$ . Como alternativa, el soporte puede tener una superficie específica en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 500  $\text{m}^2/\text{g}$ , un volumen de poro de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,5  $\text{cc}/\text{g}$ , y un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 10 a aproximadamente 200  $\mu\text{m}$ . En algunas realizaciones, la superficie específica del soporte está en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 400  $\text{m}^2/\text{g}$ , y el soporte tiene un volumen de poro de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3,0  $\text{cc}/\text{g}$ , y un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 5 a aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ .

30 Los compuestos de catalizadores pueden estar sobre el mismo soporte o sobre soportes distintos junto con un activador, o el activador puede usarse en una forma sin soporte, o puede depositarse sobre un soporte diferente del compuesto de catalizador con soporte.

35 En la técnica existen diversos otros métodos para dar soporte a un compuesto de catalizador de polimerización. Por ejemplo, el compuesto de catalizador puede contener un ligando unido a un polímero, tal como se describe, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. n.ºs 5.473.202 y 5.770.755; el catalizador puede secarse por pulverización, tal como se describe, por ejemplo, en la patente de EE. UU. n.º 5.648.310; el soporte usado con el catalizador puede funcionalizarse como se describe en la publicación europea EP-A-0 802 203, o se selecciona al menos un sustituyente o grupo saliente como se describe en la patente de EE. UU. n.º 5.688.880.

#### 40 Composiciones de catalizadores y activadores

45 Tal como se indicó anteriormente en la presente, una "composición de catalizador" incluye uno o más componentes de catalizadores utilizados para polimerizar olefinas, y también puede incluir al menos un activador o, como alternativa, al menos un cocatalizador. Una composición de catalizador también puede incluir otros componentes, por ejemplo, soportes, y no se limita al componente de catalizador y/o activador o cocatalizador por sí solo o en combinación. La composición de catalizador puede incluir cualquier número adecuado de componentes de catalizadores en cualquier combinación, tal como se describe en la presente, así como cualquier activador o cocatalizador en cualquier combinación, tal como se describe en la presente.

También se entenderá que una "composición de catalizador" también puede contener uno o más componentes conocidos en la técnica para reducir o eliminar la suciedad del reactor.

50 Tal como se emplea en la presente, la expresión "composición de activador" es cualquier composición que comprende uno o más activadores o cocatalizadores capaces de activar un catalizador para polimerizar olefinas. Una composición de activador también puede incluir otros componentes, por ejemplo, soportes, y no se limita al activador o cocatalizar por sí solo o en combinación. La composición de activador puede incluir cualquier número adecuado de componentes de activadores en cualquier combinación, según se describe en la presente.

También se entenderá que una "composición de activador" también puede contener uno o más componentes conocidos en la técnica para reducir o eliminar la suciedad del reactor.

*Composiciones de continuidad*

5 Tal como se emplea en la presente, la expresión "composición de continuidad" es una composición que comprende uno o más componentes o aditivos o adyuvantes, tales como sólidos o líquidos, que son útiles en procesos de polimerización en fase gaseosa o en fase de suspensión para reducir o eliminar la suciedad del reactor, en la que la "suciedad" puede manifestarse mediante una serie de fenómenos, que incluyen una pátina sobre las paredes del reactor, la obturación de los conductos de entrada y salida, la formación de aglomerados grandes u otras formas de trastorno del reactor conocidas en la técnica.

10 Una característica común a las composiciones de continuidad descritas en la presente es que comprenden al menos una sal carboxilato metálica que está modificada y/o se ha puesto en contacto con al menos una amina grasa fundida.

15 Tal como se emplea en la presente, la expresión "amina grasa fundida" se refiere a una amina grasa que está sustancialmente en estado líquido. Dependiendo del punto de fusión de la amina grasa, se entenderá que una amina grasa puede ser un líquido a temperatura ambiente. Como alternativa, una amina grasa puede ser un sólido o una cera a temperatura ambiente. La aplicación de calor puede convertir de modo adecuado las aminas grasas sólidas o cerosas en líquidos. La expresión "amina grasa fundida" incluye aminas grasas que son líquidas a temperatura ambiente y también aminas grasas que son líquidas a temperaturas más altas que la ambiental. Las aminas grasas que están en estado líquido a temperatura ambiente o a una temperatura más alta que la ambiental pueden permanecer líquidas cuando se suspenden en un vehículo líquido adecuado. Por ejemplo, cuando una amina grasa sólida se funde a una temperatura más alta que la temperatura ambiental, y la amina grasa líquida resultante se añade a un vehículo líquido que está a una temperatura menor, entonces puede producirse una emulsión o dispersión líquida. Se entenderá que la expresión "amina grasa fundida" incluye dispersiones de aminas grasas líquidas en vehículos líquidos adecuados, por ejemplo, dispersiones de aminas grasas líquidas en aceite mineral.

25 Dicha al menos una amina grasa está presente en la composición de continuidad del 2 al 20% en peso, basado en el peso total de la composición de continuidad. Dentro de este intervalo, dicha al menos una amina grasa puede estar presente en la composición de continuidad preferiblemente a un nivel mayor o igual al 5%, o 10%, basado en el peso total de la composición de continuidad.

30 Dicha al menos una sal carboxilato metálica puede estar presente en la composición de continuidad del 2 al 20% en peso, basado en el peso total de la composición de continuidad. Dentro de este intervalo, dicha al menos una sal carboxilato metálica puede estar presente en la composición de continuidad a un nivel mayor o igual al 5%, o 10%, basado en el peso total de la composición de continuidad.

Dicha al menos una amina grasa puede representarse mediante la fórmula:



35 en la que

R<sub>1</sub> es un radical hidrocarbilo que tiene de 9 a 40 átomos de carbono;

R<sub>2</sub> es un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono;

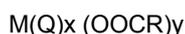
y

x tiene un valor de 1 o 2, y x + y = 3.

40 R<sub>1</sub> puede ser radical hidrocarbilo que tiene de 14 a 26 átomos de carbono. R<sub>2</sub> puede ser metilo, etilo, n-propilo, n-butilo o isopropilo. R<sub>1</sub> también puede ser un radical hidrocarbilo que tiene de 14 a 26 átomos de carbono, y R<sub>2</sub> puede ser etilo. Un ejemplo de una amina grasa es octadecil bis(2-hidroxietyl)amina.

45 Tal como se emplea en la presente, la expresión "sal carboxilato metálica" es cualquier sal de ácido mono- o dicarboxílico con una porción de metal de la tabla periódica de los elementos. Los ejemplos incluyen sales de ácidos carboxílicos saturadas, insaturadas, alifáticas, aromáticas o cíclicas saturadas. Los ejemplos de ligando de carboxilato incluyen acetato, propionato, butirato, valerato, pivalato, caproato, isobutilacetato, t-butilacetato, caprilato, heptanato, pelargonato, undecanoato, oleato, octoato, palmitato, miristato, margarato, estearato, aracato y tercosanoato. Los ejemplos de la porción de metal incluyen un metal de la tabla periódica de los elementos seleccionado del grupo de Al, Mg, Ca, Sr, Sn, Ti, V, Ba, Zn, Cd, Hg, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Li y Na.

50 La sal carboxilato metálica puede representarse mediante la siguiente fórmula general:



en la que M es un metal del grupo 3 a 16 y la serie de lantánidos y actínidos, preferiblemente de los grupos 8 a 13, más preferiblemente del grupo 13, siendo el aluminio el más preferido; Q es halógeno, hidrógeno, un grupo hidroxilo o hidróxido, alquilo, alcoxi, ariloxi, siloxi, silano o sulfonato, R es un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 100 átomos de carbono; y x es un número entero de 0 a 3, e y es un número entero de 1 a 4, y la suma de x e y es igual a la valencia del metal.

En la anterior fórmula, R puede ser igual o diferente. Los ejemplos de R incluyen radicales hidrocarbilo que tienen de 2 a 100 átomos de carbono que incluyen radicales hidrocarbilo saturados o insaturados, cíclicos, alifáticos, aromáticos, de arilo y de alquilo. R puede ser un radical hidrocarbilo que tenga 8 o más átomos de carbono, 12 o más átomos de carbono, o 14 o más átomos de carbono. R puede comprender un radical hidrocarbilo que tiene de 17 a 90 átomos de carbono, de 17 a 72, o de 17 a 54 átomos de carbono. R puede comprender de 6 a 30 átomos de carbono, de 8 a 24 átomos de carbono, o de 16 a 18 átomos de carbono (por ejemplo, palmitilo y estearilo).

Los ejemplos de Q en la anterior fórmula incluyen uno o más grupos que contienen hidrocarburos iguales o diferentes, tales como alquilo, cicloalquilo, arilo, alqueno, arilalquilo, arilalqueno o alquilarilo, alquilsilano, arilsilano, alquilamina, arilamina, alquil fosforo, alcoxi que tiene de 1 a 30 átomos de carbono. El grupo que contiene hidrocarburo puede ser lineal, ramificado o incluso estar sustituido. Además, en una realización, Q es un grupo inorgánico, tal como un haluro, sulfato o fosfato.

Las sales carboxilato metálicas pueden comprender carboxilatos de aluminio, tales como mono, di- y triestearatos de aluminio, octoatos, oleatos y ciclohexilbutiratos de aluminio. La sal carboxilato metálica puede comprender  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_3\text{Al}$ , un triestearato de aluminio,  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_2\text{-Al-OH}$ , un diestearato de aluminio, y  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO-Al(OH)}_2$ , un monoestearato de aluminio.

Otros ejemplos de sales carboxilato metálicas incluyen estearatos de titanio, estearatos de estaño, estearatos de calcio, estearatos de cinc, estearato de boro y estearatos de estroncio.

Las sales carboxilato metálicas para su uso en la presente pueden estar fundamentalmente exentas de ácidos carboxílicos, en las que los ácidos carboxílicos están representados por la fórmula RCOOH, en la que R es un radical hidrocarbilo que tiene de 6 a 30 átomos de carbono. La sal carboxilato metálica puede tener menos o aproximadamente 1% en peso de ácido carboxílico libre total, basándose en el peso total de la sal carboxilato metálica determinado por medios cromatográficos, o menos o aproximadamente 0,5% en peso, o menos o aproximadamente 0,1% en peso de ácido carboxílico libre total, basándose en el peso total de la sal carboxilato metálica.

En una realización, la sal carboxilato metálica que está fundamentalmente exenta de ácido libre se produce extrayendo una sal carboxilato metálica con un disolvente orgánico que tiene una constante dieléctrica a 25 °C mayor que 3,0. Este disolvente polar provoca una extracción mejorada de los compuestos polares, incluyendo los ácidos libres presentes en la sal carboxilato metálica bruta. En una realización, la sal carboxilato metálica combinada con el compuesto de catalizador ha sido previamente extraída con un disolvente orgánico para retirar los ácidos carboxílicos, las sales de ácidos carboxílicos del grupo 1 y/o las sales de ácidos carboxílicos del grupo 2, en el que el disolvente orgánico se selecciona del grupo que consiste en alcoholes  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ , cetonas  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ , ésteres  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ , éteres  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ , haluros de alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ , alquilonitrilos  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ , sulfóxidos de dialquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  y sus combinaciones. En otra realización, el disolvente orgánico se selecciona del grupo que consiste en metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, acetona, metil etil cetona, acetato de metilo, acetato de etilo, propionato de metilo, buterato de metilo, dimetil éter, dietil éter, 1,4-dioxano, tetrahidrofurano, cloroformo, diclorometano, acetonitrilo, sulfóxido de dimetilo, y sus combinaciones. Estas sales carboxilato metálicas, que están fundamentalmente exentas de ácidos carboxílicos, se describen en la solicitud de patente de EE. UU. n.º de publicación 20130245215.

La composición de continuidad también puede comprender al menos un vehículo líquido. Los ejemplos de vehículos líquidos incluyen aceites minerales, hidrocarburos aromáticos o hidrocarburos alifáticos. Los aceites minerales son los vehículos líquidos preferidos.

La composición de continuidad puede estar en forma de una suspensión en uno o más vehículos líquidos de aproximadamente 1% a aproximadamente 60% en peso, basado en el peso total de la suspensión. Dentro de este intervalo, la composición de continuidad está presente en la suspensión a una cantidad mayor o igual a aproximadamente 1%, o 2%, o 4%, o 6%, o 10%, o 15%, o 20%, o 25%, o 30%, o 40%, o 50%, basado en el peso total de la suspensión.

Como alternativa, la composición de continuidad puede comprender preferiblemente:

a) 3-15% en peso de al menos una sal carboxilato metálica,

b) 3-15% en peso de al menos una amina grasa, y

c) al menos un vehículo líquido;

basándose en el porcentaje en peso total de a), b) y c).

La amina grasa puede comprender además un óxido inorgánico en partículas. Los ejemplos de óxidos inorgánicos en partículas incluyen sílice o alúmina. El óxido inorgánico puede poseer un tamaño promedio de partícula en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100 µm, o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 50 µm, o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 µm, o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 µm.

5 La cantidad del óxido en partículas en la amina grasa puede ser del 1 al 50% en peso, basado en el peso total de la amina grasa y el óxido inorgánico. La cantidad del óxido en partículas en la amina grasa puede ser del 5 al 30% en peso, basado en el peso total de la amina grasa y el óxido inorgánico. Además, la cantidad del óxido en partículas en la amina grasa puede ser del 7 al 20% en peso, basado en el peso total de la amina grasa y el óxido inorgánico.

*Otros adyuvantes/aditivos de continuidad*

10 Además de las "composiciones de continuidad" descritas anteriormente, también puede resultar deseable usar uno o más aditivos de continuidad adicionales, por ejemplo, para ayudar a regular los niveles estáticos en los reactores. El aditivo de continuidad puede usarse como parte de la composición de catalizador o introducirse directamente en el reactor independientemente de la composición de catalizador. El aditivo de continuidad puede tener como soporte el óxido inorgánico de la composición de catalizador con soporte descrita en la presente.

15 Los ejemplos de aditivos de continuidad incluyen aminas grasas, compuestos de amida-hidrocarburo o de amida etoxilada, tal como se describe en "tensioactivos" en el documento WO 96/11961; compuestos de carboxilato, tales como carboxilatos de arilo y carboxilatos de hidrocarburos de cadena larga, y complejos de ácido graso-metal; alcoholes, éteres, compuestos de sulfato, óxidos metálicos y otros compuestos conocidos en la técnica. Algunos ejemplos específicos de aditivos de continuidad incluyen compuestos orgánicos de 1,2-diéter, óxido de magnesio, ARMOSTAT 310, ATMER 163, ATMER AS-990, y otros ésteres de glicerol, aminas etoxiladas (por ejemplo, N,N-bis(2-hidroxietil)octadecilamina), sulfonatos de alquilo, y ésteres de ácidos grasos alcoxilados; STADIS 450 y 425, KEROSTAT CE 4009 y KEROSTAT CE 5009, sales de N-oleilntranilato de cromo, sales de calcio de un ácido de Medialan y di-terc-butilfenol; POLYFLO 130, TOLAD 511 (copolímero de a-olefina-acrilonitrilo y poliamina polimérica), EDENOL D32, estearato de aluminio, monooleato de sorbitano, monoestearato de glicerol, toluato de metilo, maleato de dimetilo, fumarato de dimetilo, trietilamina, 3,3-difenil-3-(imidazol-1-il)-propina.

25 Cualquiera de los aditivos de continuidad adicionales mencionados anteriormente puede emplearse por sí solo o en combinación como un aditivo de continuidad adicional.

Otros aditivos de continuidad adicionales útiles en las realizaciones descritas en la presente son muy conocidos por los expertos en la técnica. Independientemente de los aditivos de continuidad adicionales usados, se debe tener cuidado en la selección de un aditivo de continuidad adicional apropiado para evitar la introducción de venenos en el reactor. Además, en realizaciones seleccionadas, se empleará la cantidad más pequeña de los aditivos de continuidad adicionales necesarios para hacer que la carga estática se alinee con el intervalo deseado.

Los aditivos de continuidad adicionales pueden añadirse al reactor como una combinación de dos o más de los aditivos de continuidad adicionales listados anteriormente. El aditivo o los aditivos de continuidad adicionales pueden añadirse al reactor en forma de una disolución o una suspensión, tal como una suspensión con un aceite mineral, y pueden añadirse al reactor como una corriente de alimentación individual o pueden combinarse con otras alimentaciones antes de la adición al reactor. Por ejemplo, el aditivo de continuidad adicional puede combinarse con el catalizador o la suspensión del catalizador antes de introducir la mezcla del agente de control estático-catalizador combinada en el reactor.

40 Los aditivos de continuidad adicionales pueden añadirse al reactor en una cantidad que varía de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 200 ppmw, o de aproximadamente 2 a aproximadamente 100 ppmw, o de aproximadamente 2 a aproximadamente 50 ppmw, basándose en la tasa de producción del polímero. Los aditivos de continuidad adicionales también pueden añadirse al reactor en una cantidad de aproximadamente 2 ppmw o mayor, basándose en la tasa de producción del polímero.

45 *Métodos para fabricar composiciones de continuidad*

Un método para fabricar las presentes composiciones de continuidad puede implicar poner en contacto una o más sales carboxilato metálicas con una amina grasa fundida. Se entiende que poner en contacto también puede referirse a combinar o mezclar. El contacto puede realizarse en presencia o en ausencia de un vehículo líquido adecuado.

50 La amina grasa fundida puede suspenderse en un vehículo líquido adecuado antes del contacto con dichas una o más sales carboxilato metálicas. La suspensión puede ser una dispersión o una emulsión de la amina grasa en el vehículo líquido.

Dicha al menos una sal carboxilato metálica y dicha al menos una amina grasa pueden secarse por pulverización o congelarse por pulverización. El polvo secado por pulverización resultante después puede suspenderse en un vehículo líquido adecuado. Los expertos en la técnica estarán familiarizados con las diversas técnicas de secado por pulverización conocidas en la técnica.

55

5 El producto de la combinación de dichas una o más sales carboxilato metálicas con dichas una o más aminas grasas fundidas puede ponerse en contacto con otra sal carboxilato metálica. El contacto puede realizarse en presencia o en ausencia de un vehículo líquido adecuado. El contacto puede realizarse en presencia de un vehículo líquido. La cantidad de la otra sal carboxilato metálica añadida preferiblemente produce una composición de continuidad que contiene una cantidad total de sal carboxilato metálica entre aproximadamente 2-20% en peso, y una cantidad de amina grasa entre aproximadamente 2-20% en peso, basado en el peso total de las sales carboxilato metálicas, la amina grasa y el vehículo líquido.

10 La amina grasa puede calentarse para proporcionar un líquido fluido antes del contacto con dichas una o más sales carboxilato metálicas. La temperatura requerida para fundir esta amina grasa dependerá de su punto de fusión. La temperatura puede ser mayor que 20 °C, o 30 °C, o 40 °C, o 50 °C, o 60 °C, o 70 °C, o 80 °C, o 90 °C, o 100 °C, o 110 °C, o 120 °C, o 130 °C.

La amina grasa fundida puede secarse, es decir, someterse a un proceso para reducir el nivel de humedad, antes del contacto con dichas una o más sales carboxilato metálicas. La temperatura de secado puede ser mayor que 20 °C, o 30 °C, o 40 °C, o 50 °C, o 60 °C, o 70 °C, o 80 °C, o 90 °C, o 100 °C, o 110 °C, o 120 °C, o 130 °C.

15 El contacto de dichas una o más sales carboxilato metálicas con la amina grasa fundida puede realizarse a una temperatura elevada. La temperatura puede ser mayor que 20 °C, o 30 °C, o 40 °C, o 50 °C, o 60 °C, o 70 °C, o 80 °C, o 90 °C, o 100 °C, o 110 °C, o 120 °C, o 130 °C. Además, la temperatura puede ser mayor que 20 °C, o 30 °C, o 40 °C, o 50 °C, o 60 °C, o 70 °C.

20 La composición de continuidad puede secarse para retirar la humedad residual que, de otra forma, podría afectar de modo adverso a la actividad de los catalizadores de la polimerización de olefinas. La composición de continuidad puede secarse a temperaturas elevadas, por ejemplo a más de 20 °C, o 30 °C, o 40 °C, o 50 °C, o 60 °C, o 70 °C, o 80 °C, o 90 °C, o 100 °C, o 110 °C, o 120 °C, o 130 °C. Preferiblemente, la temperatura de secado puede ser menor que 90 °C, o 80 °C, o 70 °C, o 60 °C, o 50 °C, o 40 °C.

25 El secado de la composición de continuidad puede realizarse bajo condiciones de vacío. El secado también puede verse facilitado por un purgado o borboteo con nitrógeno a través del sólido o suspensión.

La composición de continuidad puede contener menos de 1000 ppm, o 800 ppm, o 500 ppm, o 300 ppm, o 200 ppm de humedad. Preferiblemente, la composición de continuidad no contiene más de 200 ppm de humedad.

30 Las técnicas y el equipo contemplado para su uso en los métodos descritos anteriormente en la presente son conocidos. Las técnicas de mezclado o de contacto pueden implicar cualquier medio de mezclado mecánico, por ejemplo, agitación, remoción, volcado, secado por pulverización y rodamiento. Otra técnica contemplada implica el uso de la fluidificación, por ejemplo, en un recipiente reactor de lecho fluido, en el que los gases en circulación proporcionan el contacto.

#### *Métodos para usar las composiciones de continuidad*

35 Los expertos en la técnica reconocerán que, dependiendo de la composición de polimerización de olefinas usada, serían necesarias ciertas condiciones de temperatura y presión para evitar, por ejemplo, una pérdida en la actividad del sistema de catalizador.

Una composición de continuidad, tal como se describió anteriormente, puede introducirse directamente en el reactor de polimerización independientemente de una composición de catalizador. La composición de continuidad puede estar en forma de una suspensión en un vehículo líquido adecuado.

40 Una composición de continuidad, tal como se describió anteriormente, también puede introducirse en el reactor de polimerización junto con una composición de catalizador, es decir, mezclada con una composición de catalizador. Se apreciará que el método exacto de introducción puede variar dependiendo de una o más de las condiciones, la temperatura y la presión, el tipo de aparato de mezclado, las cantidades de los componentes que se van a combinar, e incluso del mecanismo para introducir la combinación de composición de continuidad/catalizador en el reactor.

45 Las proporciones de la cantidad de composición de continuidad a la cantidad de polímero producido en el reactor en cualquier momento pueden estar entre 0,5 ppm y 1000 ppm, entre 1 ppm y 400 ppm, o entre 5 ppm y 50 ppm.

#### *Procesos de polimerización*

50 Los procesos de polimerización pueden incluir en disolución, en fase gaseosa, en fase de suspensión y un proceso a alta presión o una de sus combinaciones. En realizaciones ilustrativas, se proporciona una polimerización en fase gaseosa o en fase de disolución de una o más olefinas, al menos una de las cuales es etileno o propileno. Opcionalmente, el reactor es un reactor de polimerización de lecho fluido en fase gaseosa.

Las composiciones de continuidad, tal como se describieron anteriormente, son adecuadas para su uso en cualquier proceso de prepolimerización y/o polimerización a través de un amplio intervalo de temperaturas y presiones. Las temperaturas pueden estar en el intervalo de -60 °C a aproximadamente 280°C, de 50 °C a aproximadamente 200

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

5 En una realización, el presente proceso se dirige a un proceso de polimerización en disolución, a alta presión, en fase gaseosa o de suspensión de uno o más monómeros de olefina que tienen de 2 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 12 átomos de carbono, y más preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono. El proceso está particularmente bien adaptado a la polimerización de dos o más olefinas o comonómeros, tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno o 1-deceno.

10 Otras olefinas útiles en el presente proceso incluyen monómeros etilénicamente insaturados, diolefinas que tienen de 4 a 18 átomos de carbono, dienos conjugados o no conjugados, polienos, monómeros de vinilo y olefinas cíclicas. Los monómeros útiles pueden incluir norborneno, norbornadieno, isobutileno, isopreno, vinilbenzociclobutano, estireno, estireno sustituido con alquilo, etiliden-norborneno, dicitlopentadieno y ciclopenteno. En una realización ilustrativa del presente proceso, se produce un copolímero de etileno, en el que, junto con el etileno, se polimeriza un comonómero que contiene al menos una alfa-olefina que tiene de 4 a 15 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono, y lo más preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono, en un proceso en fase gaseosa. En otra realización del presente proceso, el etileno o el propileno se polimeriza con al menos dos comonómeros diferentes, uno de los cuales opcionalmente puede ser un dieno, para formar un terpolímero.

20 En una realización, el presente proceso se dirige a un proceso de polimerización, en particular a un proceso en fase gaseosa o de suspensión, para polimerizar el propileno solo o con uno o más monómeros diferentes, que incluyen etileno y/u otras olefinas que tienen de 4 a 12 átomos de carbono. El proceso de polimerización puede comprender poner en contacto el etileno y opcionalmente una alfa-olefina con una o más de las composiciones de continuidad, tal como se describieron anteriormente, junto con una o más composiciones de catalizadores en un reactor bajo condiciones de polimerización, para producir el polímero o copolímero de etileno.

25 Se describen procesos de polimerización en fase gaseosa adecuados, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. n.ºs 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.317.036, 5.352.749, 5.405.922, 5.436.304, 5.453.471, 5.462.999, 5.616.661, 5.668.228, 5.627.242, 5.665.818, y 5.677.375, y las publicaciones europeas EP-A-0 794 200, EP-A-0 802 202, EP-A2 0 891 990, y EP-B-634 421.

30 Un proceso de polimerización en suspensión en general usa presiones en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 atmósferas e incluso más altas, y unas temperaturas en el intervalo de 0 °C a aproximadamente 120 °C. En una polimerización en suspensión, se forma una suspensión de un polímero sólido en partículas en un medio diluyente de polimerización líquido, al cual se añade etileno y comonómeros y, a menudo, hidrógeno, junto con un catalizador. La suspensión que incluye el diluyente se retira de modo intermitente o continuo del reactor en donde se separan los componentes volátiles del polímero y se reciclan, opcionalmente después de una destilación, al reactor. El diluyente líquido empleado en el medio de polimerización generalmente es un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, preferiblemente un alcano ramificado. El medio empleado debe ser líquido bajo las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando se emplea un medio de propano, el proceso debe realizarse por encima de la temperatura y presión críticas del diluyente de la reacción. Preferiblemente, se emplea un hexano o un medio de isobutano.

40 Un proceso de polimerización preferido se denomina una polimerización en forma de partículas, o un proceso en suspensión en el que la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la cual el polímero entra en disolución. Dicha técnica es muy conocida en la técnica y se describe, por ejemplo, en la patente de EE. UU. n.º 3.248.179. Otros procesos de suspensión incluyen los que emplean un reactor de bucle y los que utilizan una pluralidad de reactores agitados en serie, en paralelo o sus combinaciones. Los ejemplos de procesos en suspensión incluyen procesos en tanque agitado o bucle continuos. Además, se describen otros ejemplos de procesos en suspensión en la patente de EE. UU. n.º 4.613.484. Se describen ejemplos de procesos en disolución en las patentes de EE. UU. n.ºs 4.271.060, 5.001.205, 5.236.998 y 5.589.555.

#### 45 Ejemplos

Se entenderá que, aunque la presente descripción se ha descrito junto con sus realizaciones específicas, la anterior descripción pretende ser ilustrativa.

##### *Composición comparativa*

50 Se preparó una composición de continuidad comparativa como una mezcla 50:50 en peso de diestearato de aluminio sólido e IRGASTAT AS-990 sólido en aceite mineral Hydrobrite® 380. Los reactivos se mezclaron a 30 °C y la suspensión resultante se secó a 30 °C al vacío con purga de nitrógeno hasta alcanzar un contenido en humedad menor que 200 ppm. La suspensión resultante contiene aproximadamente 10% en peso de cada componente sólido, basándose en el peso total de la suspensión. IRGASTAT AS-990 es una mezcla disponible en el mercado de octadecil bis(2-hidroxietil)amina y sílice amorfa. El intento de secar la suspensión a unas temperaturas mayores que 55 35 °C provocó la gelificación del producto.

*Composición de la invención 1*

Se preparó una composición de continuidad de la invención como una mezcla 50:50 en peso de diestearato de aluminio sólido e IRGASTAT AS-990 fundido en aceite mineral. El diestearato de aluminio, preparado según la publicación de solicitud de patente internacional n.º WO 2012/074709 y el aceite mineral se calentaron hasta 75 °C con agitación durante 30 minutos. Se añadió AS-990 fundido (80-85 °C) al aceite mineral y al diestearato de aluminio. La suspensión se mezcló durante 30 minutos más a 75 °C y después se enfrió hasta 15 °C. La composición final contenía 5% en peso de diestearato de aluminio y 5% en peso de AS-990.

*Composición de la invención 2*

Se preparó una composición de continuidad de la invención combinando diestearato de aluminio y aceite mineral Hydrobrite® 380. La suspensión resultante después se calentó hasta aproximadamente 65 °C antes de añadir la octadecil bis(2-hidroxietil)amina). La suspensión se secó a 65 °C al vacío y con una purga de nitrógeno hasta que el nivel de humedad en la suspensión fue menor que 200 ppm. La suspensión final contenía 10% en peso de diestearato de aluminio, 9% en peso de octadecil bis(2-hidroxietil)amina, y 81% en peso de aceite Hydrobrite® 380.

*Catalizadores*

En los siguientes ejemplos, el catalizador "A1" es bis(n-propil-ciclopentadieno)hafnio-dimetilo y metilalumoxano sobre un soporte de sílice. El catalizador es un polvo seco y se inyectó directamente en el lecho fluido de un reactor de polimerización usando nitrógeno purificado como vehículo. Se describen métodos para preparar el catalizador, por ejemplo, en la publicación de solicitud de patente internacional n.º WO 2014/011357.

El catalizador "A2" tiene una composición similar al catalizador "A1", excepto que está sobre un soporte de sílice con un tamaño de partícula mayor.

El catalizador "B" es un catalizador bimetalico que comprende dicloruro de (tetrametilciclopentadieno)(n-propilciclopentadieno) circonio y bis(2-(pentametilfenilamido)etil)amina circonio dibencilo sobre un soporte de sílice de pirólisis con metilalumoxano. Se describen métodos para preparar el catalizador, por ejemplo, en la patente de EE. UU. n.º 6.271.325. Este catalizador es una suspensión en aceite mineral purificado.

El catalizador "C" es un catalizador bimetalico que comprende dicloruro de bis(n-butilciclopentadieno)circonio y bis(2-(pentametilfenilamido)etil)amina circonio dibencilo a una proporción molar de 1:5,5, sobre un soporte de sílice de pirólisis con metilalumoxano. Se describen métodos para preparar el catalizador, por ejemplo, en la patente de EE. UU. n.º 6.271.325. Este catalizador es una suspensión en una mezcla de aceite mineral purificado y fluido Isopar™ C.

*Ensayo de la polimerización*

Las composiciones de continuidad descritas anteriormente (comparativa y de la invención 1 y de la invención 2) y los catalizadores (A1, A2, B y C) se ensayaron en tres reactores de planta piloto de diferente escala.

*Reactor de planta piloto 1*

Se utilizó un reactor de lecho fluido en fase gaseosa con un diámetro interno de 0,35 metros y una altura del lecho de 2,3 metros. El lecho fluido estaba formado por gránulos de polímeros, y se introdujeron las corrientes de alimentación gaseosas de etileno e hidrógeno junto con el comonomero de 1-hexeno líquido por debajo del lecho del reactor hacia el conducto de gas de reciclaje. Los caudales individuales de etileno, hidrógeno y 1-hexeno se controlaron para mantener unas dianas de composición fijas. Se controló la concentración de etileno para mantener una presión parcial de etileno constante. El hidrógeno se controló para mantener constante la proporción molar de hidrógeno a etileno. Las concentraciones de todos los gases se midieron mediante un cromatógrafo de gases en línea para asegurar una composición relativamente constante de la corriente de gas de reciclaje. El lecho de reacción de las partículas del polímero en crecimiento se mantuvo en un estado fluido mediante el flujo continuo de la alimentación de constitución y del gas de reciclaje a través de la zona de reacción. Se usó una velocidad de gas superficial de 0,6-0,9 metros/segundo para lograrlo. El reactor se hizo funcionar a una presión total de 2240 kPa. El reactor se hizo funcionar a una temperatura de reacción constante de 105 °C. El lecho fluido se mantuvo a una altura constante extrayendo una porción del lecho a una velocidad igual a la velocidad de formación del producto en partículas. La velocidad de producción del polímero está en el intervalo de 15-25 kg/hora. El producto se retiró de modo semicontinuo a través de una serie de válvulas hacia una cámara de volumen fijo. Este producto se purgó para retirar los hidrocarburos atrapados y se trató con una pequeña corriente de nitrógeno humidificado para desactivar cualquier cantidad traza de catalizador residual.

Las suspensiones de la composición de continuidad se cargaron en un recipiente de alimentación de la suspensión agitado y se dosificaron al reactor a una velocidad para mantener la concentración deseada en el lecho basándose en la velocidad de producción del polímero. Se usó un hidrocarburo inerte como medio vehículo.

*Resultados*

El reactor de planta piloto 1 se hizo funcionar usando el catalizador "B" descrito anteriormente para producir un producto bimodal con una densidad nominalmente de 0,9495. Las condiciones de reacción fueron:

Temperatura de la reacción: 105 °C

5 Presión parcial de C2: 1516,85 kPa (220 psia)

Proporción molar de C6/C2: 0,0055

Proporción molar de H2/C2: 0,002

10 Tal como se indica en la tabla 1, basándose en el equilibrio de materiales, la composición de continuidad 1 de la invención produjo una mejora de aproximadamente 15% en la productividad del catalizador frente a la composición de continuidad comparativa.

Tabla 1 - Composiciones de la invención 1 y comparativa

Tipo de composición de continuidad	De la invención 1	Comparativa
Nivel de la composición de continuidad, ppm	39,7	44,5
Tiempo de residencia (h)	3,2	3,6
Índice de fusión	6,9	8,1
Proporción de flujo de fusión 121/I5	36,4	37,2
Densidad (g/cc)	0,9492	0,9495
Productividad del catalizador (eq. mat.)	<b>8721</b>	<b>7782</b>

*Reactor de planta piloto 2*

15 Se realizó otro conjunto de ensayos en un reactor de lecho fluido en fase gaseosa a escala piloto continuo más grande con un diámetro interno de 0,6 metros y una altura del lecho de 4,4 metros. La velocidad de producción del polímero está en el intervalo de 40-50 kg/hora.

20 Se realizaron una serie de experimentos para comparar la composición de continuidad comparativa con la composición de continuidad 2 de la invención. Se completaron un total de cuatro experimentos: dos experimentos que emplean el catalizador "A1" y dos experimentos que emplean el catalizador "A2". Las composiciones del gas de reactor se mantuvieron constantes para cada respectivo experimento de dos partes para obtener unos resultados precisos sobre la productividad del catalizador y las diferencias estáticas. No se observaron diferencias significativas en la productividad del catalizador y las tendencias estáticas. La siguiente tabla 2 indica que ambas composiciones de continuidad produjeron una productividad del catalizador comparable basándose en métodos de equilibrio de materiales. Además, las temperaturas de la piel del reactor y las mediciones estáticas indicaron que no había diferencias en el comportamiento.

Tabla 2 - Comparación de las composiciones de la invención 2 y comparativa sobre la actuación del catalizador "A1" y "A2"

Tipo de catalizador	Composición de continuidad	Ppmw en el polímero*	Actividad cat. (eq. mat.) (kg/kg)	Presión parcial C2	Proporción del analizador H2/C2 (ppm/% molar)	Proporción del analizador C6/C2	Temperatura del lecho °C
"A1"	Comparativa	31,8	8140	201	5	0,0169	80,7
"A1"	De la invención 2	29,0	8915	201	5	0,0166	80,7
"A2"	Comparativa	28,3	10665	201	4,6	0,0165	79
"A2"	De la invención 2	30,5	9904	201	4,6	0,0166	79

\* se refiere a la velocidad de alimentación de la composición de continuidad basándose en la velocidad de producción de polímeros.

30 Se realizó otro ensayo usando el catalizador "B" bajo diferentes condiciones del proceso, y los resultados se

resumen en la tabla 3. La composición de continuidad de la invención muestra un aumento en la productividad del catalizador, comparada con la composición de continuidad comparativa. Las dos composiciones de continuidad muestran una actuación comparable ente sí, sin que se produjesen problemas de continuidad del reactor.

Tabla 3 - Comparación de las composiciones de la invención 2 y comparativa sobre la actuación del catalizador "B"

Catalizador	Composición de continuidad	Ppmw en el polímero*	Actividad cat. (eq. mat.) (kg/kg)	Presión parcial C2	Proporción del analizador H2/C2 (ppm/% molar)	Proporción del analizador C6/C2	Temperatura del lecho °C
"B"	Comparativa	39,1	4802	220	20	0,00633	105
"B"	De la invención 2	34,4	5781	220	20	0,00588	105

5 \* se refiere a la velocidad de alimentación de la composición de continuidad basándose en la velocidad de producción de polímeros.

10 Se realizó otro ensayo usando el catalizador "C" bajo diferentes condiciones del proceso, y los resultados se resumen en la tabla 4. Los resultados demuestran que la productividad del catalizador es comparable entre las dos composiciones de continuidad, sin diferencias significativas. No se observaron diferencias significativas en las temperaturas estáticas o de la piel y no se produjeron problemas de continuidad.

Tabla 4 - Comparación de las composiciones de la invención 2 y comparativa sobre la actuación del catalizador "C"

Catalizador	Composición de continuidad	Ppmw en el polímero*	Actividad cat. (eq. mat.) (kg/kg)	Presión parcial C2	Proporción del analizador H2/C2 (ppm/% molar)	Proporción del analizador C6/C2	Temperatura del lecho °C
"C"	De la invención 2	36,3	10.525	220	10	0,00050	105
"C"	Comparativa	36,0	10.598	220	10	0,00060	105

\* se refiere a la velocidad de alimentación de la composición de continuidad basándose en la velocidad de producción de polímeros.

### Reactor de planta piloto 3

15 Se realizó otro conjunto de ensayos en un reactor de lecho fluido en fase gaseosa a gran escala con un diámetro interno de 2,44 metros y una altura del lecho de 12,2 metros, y utilizando el catalizador "C". La velocidad de producción es de aproximadamente 4.500 kg/h.

20 El reactor se hizo funcionar inicialmente usando el aditivo de continuidad comparativo para producir un producto bimodal adecuado para aplicaciones de moldeado por soplado con 23,7 FI, y densidad de 0,9579. El reactor después se cambió a la composición de continuidad 2 de la invención y se hizo funcionar durante 5 recambios de lecho para producir un producto bimodal de moldeado por soplado con 30,2 FI, y densidad de 0,9582. El reactor después se cambió de la composición de continuidad 2 de la invención a la composición de continuidad comparativa para producir un producto bimodal de moldeado por soplado con 30,9 FI, y densidad de 0,9584, y se hizo funcionar durante 2 recambios de lecho. Las condiciones de reacción para estos experimentos son como se muestra en la siguiente tabla 5.

Tabla 5 - Comparación de las composiciones de la invención 2 y comparativa sobre la actuación del catalizador "C"

Catalizador	Composición de continuidad	Ppmw en el polímero*	Actividad cat. (eq. mat.) (kg/kg)	Presión parcial C2	Proporción del analizador H2/C2 (ppm/% molar)	Proporción del analizador C6/C2	Temperatura del lecho °C
"C"	Comparativa	47,8	13.146	220	0,0009	0,0006	105
"C"	De la invención 2	47,8	14.941	220	0,001	0,0007	105
"C"	Comparativa	46,1	14.798	220	0,001	0,0007	105

\* se refiere a la velocidad de alimentación de la composición de continuidad basándose en la velocidad de producción de polímeros.

El perfil estático permanece cerca de la línea de base, y es comparable para ambas composiciones de continuidad de la invención y comparativa.

5 Se realizó otro conjunto de ensayos en un reactor de lecho fluido en fase gaseosa a gran escala. El reactor se hizo funcionar usando el catalizador "B" y la composición de continuidad 2 de la invención para producir un producto adecuado para la aplicación a tuberías con 5-7 FI y densidad de 0,9495 a 0,9505. Después el reactor se hizo funcionar bajo condiciones comparables, excepto por el cambio de las composición de continuidad 2 de la invención a la composición comparativa para producir un producto similar en las siguientes condiciones de reacción (tabla 6).

Tabla 6 - Comparación de las composiciones de la invención 2 y comparativa sobre la actuación del catalizador "B"

Catalizador	Composición de continuidad	Ppmw en el polímero*	Actividad cat. (eq. mat.) (kg/kg)	Presión parcial C2	Proporción del analizador H2/C2 (ppm/% molar)	Proporción del analizador C6/C2	Temperatura del lecho °C
"B"	De la invención 2	45	8.280	220	20	0,0041	105
"B"	Comparativa	47,6	8.274	220	20,3	0,0041	105

10 \* se refiere a la velocidad de alimentación de la composición de continuidad basándose en la velocidad de producción de polímeros.

El perfil estático permanece cerca de la línea de base a lo largo de los experimentos.

## REIVINDICACIONES

1.- Una composición de continuidad, que comprende:

a) 2-20% en peso de al menos una sal carboxilato metálica, en la que dicha sal carboxilato metálica está modificada con

5 b) 2-20% en peso de al menos una amina grasa, y

c) al menos un vehículo líquido, en la que el porcentaje en peso se basa en el porcentaje en peso total de a), b) y c).

2.- La composición de continuidad de la reivindicación 1, en la que el vehículo líquido es un aceite mineral, un hidrocarburo aromático, o un hidrocarburo alifático.

10 3.- La composición de continuidad de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que dicha al menos una amina grasa se representa mediante la fórmula:



en la que

R<sub>1</sub> es un radical hidrocarbilo que tiene de 9 a 40 átomos de carbono;

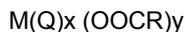
R<sub>2</sub> es un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono;

15 y

x tiene un valor de 1 o 2, y x + y = 3.

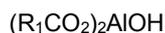
4.- La composición de continuidad de la reivindicación 3, en la que R<sub>1</sub> es un radical hidrocarbilo que tiene de 14 a 26 átomos de carbono, y R<sub>2</sub> es metilo, etilo, n-propilo, n-butilo o isopropilo.

20 5.- La composición de continuidad de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que dicha al menos una sal carboxilato metálica se representa mediante la fórmula:



25 en la que M es un metal del grupo 3 a 16 y la serie de lantánidos y actínidos, Q es halógeno, hidrógeno, un grupo hidroxilo o hidróxido, alquilo, alcoxi, ariloxi, siloxi, silano o sulfonato, R es un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 100 átomos de carbono, y x es un número entero de 0 a 3, e y es un número entero de 1 a 4, y la suma de x e y es igual a la valencia del metal.

6.- La composición de continuidad de la reivindicación 5, en la que dicha al menos una sal carboxilato metálica se representa mediante la fórmula:



en la que R<sub>1</sub> es un radical hidrocarbilo que contiene de 12 a 30 átomos de carbono.

30 7.- La composición de continuidad de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que dicha al menos una sal carboxilato metálica comprende un carboxilato de aluminio.

8.- La composición de continuidad de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la sal carboxilato metálica comprende un monoestearato de aluminio, un diestearato de aluminio, un triestearato de aluminio o una de sus combinaciones.

35 9.- La composición de continuidad de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende:

a) 3-15% en peso de al menos una sal carboxilato metálica,

b) 3-15% en peso de al menos una amina grasa, y

c) al menos un vehículo líquido;

basándose en el porcentaje en peso total de a), b) y c).

40 10.- La composición de continuidad de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende además un óxido inorgánico en partículas.

11.- La composición de continuidad de la reivindicación 10, en la que el óxido inorgánico en partículas se selecciona de sílice y alúmina.

12.- La composición de continuidad de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que dicha al menos una sal carboxilato metálica se modifica con dicha al menos una amina grasa fundida mediante secado por pulverización o congelación por pulverización.

13.- Un proceso para polimerizar olefinas, comprendiendo dicho proceso:

5 poner en contacto olefinas con una o más composiciones de catalizadores y la composición de continuidad de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en un reactor bajo condiciones de polimerización para producir un polímero o copolímero de olefinas.

10 14.- El proceso de polimerización de olefinas de la reivindicación 13, en el que la composición de catalizador comprende un soporte, un activador y uno o más compuestos de catalizadores que comprenden un átomo de titanio, circonio o hafnio.

15.- El proceso de polimerización de olefinas de la reivindicación 13 o 14, en el que el compuesto de catalizador se selecciona del grupo que consiste en:

(pentametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)MX<sub>2</sub>,

(tetrametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)MX<sub>2</sub>,

15 (tetrametilciclopentadienil)(butilciclopentadienil)MX<sub>2</sub>,

Me<sub>2</sub>Si(indenil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

Me<sub>2</sub>Si(tetrahidroindenil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

(n-propil-ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

(n-butyl-ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

20 (1-metil, 3-butyl-ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(2,4,6-Me<sub>3</sub>fenil))<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(2,3,4,5,6-Me<sub>5</sub>fenil))<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

(propil-ciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil)MX<sub>2</sub>,

(butyl-ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

25 (propil-ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>, y una de sus combinaciones,

en las que M es Zr o Hf, y X se selecciona del grupo que consiste en F, Cl, Br, I, Me, Bnz, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, alquilos C1 a C5 y alquenos C2 a C5.