

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 768 180**

51 Int. Cl.:

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.01.2014 PCT/US2014/012170**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.08.2014 WO14120494**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.01.2014 E 14704006 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019 EP 2951211**

54 Título: **Procedimientos para producir composiciones catalíticas con fluidez mejorada**

30 Prioridad:

30.01.2013 US 201361758574 P

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

22.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KUO, CHI-I;
PANNELL, RICHARD, B. y
GLOWCZWSKI, DAVID, M.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 768 180 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimientos para producir composiciones catalíticas con fluidez mejorada

Antecedentes

5 Los catalizadores metaloceno se usan ampliamente para producir polímeros de poliolefina tales como polímeros de polietileno. Éstos han proporcionado procedimientos eficaces y una variedad de polímeros nuevos y mejorados. Si bien existen muchas ventajas derivadas del uso de los catalizadores metaloceno en las polimerizaciones de olefinas, aún sigue existiendo desafíos significativos. Por ejemplo, los catalizadores metaloceno, en particular los catalizadores metaloceno soportados, pueden tener poca fluidez y las partículas catalíticas tienden a adherirse a las superficies o formar aglomerados. La adición de otros reactivos a la composición catalítica, tales como agentes antiincrustantes o aditivos/adyuvantes de continuidad comúnmente conocidos, puede agravar el problema de fluidez. Esto da lugar a problemas prácticos al almacenar, transportar, y luego suministrar el catalizador seco al reactor de polimerización. Ha habido algunos intentos de abordar estos problemas.

15 Con el fin de abordar los problemas de incrustaciones del reactor producidos por los catalizadores metaloceno de alta actividad, a menudo se añaden al catalizador otros aditivos tales como sales de carboxilato de metal, ya sea por separado o como parte de la composición catalítica soportada, tal como en las patentes de EE.UU. n^{os} 6.300.436 y 5.283.278. Sin embargo, estos aditivos pueden agravar el problema de la fluidez del catalizador. Los problemas de fluidez asociados a los catalizadores metaloceno soportados se han abordado de varias maneras. La patente de EE.UU. n^o 5.795.838 se destina a los haluros de metaloceno, donde para abordar el problema de la fluidez, la patente se destina al uso de un catalizador que tenga ciertos niveles de grupos alquilo asociados con los alquilalumoxanos insolubles en benceno utilizados para formar las composiciones catalíticas soportadas y, luego, prepolimerizar el catalizador antes de usarlo como catalizador seco. Las patentes de EE.UU. n^{os} 6.680.276 y 6.593.267 describen el calentamiento de la composición catalítica antes o mientras se combina con las sales de carboxilato de metal. La patente de EE.UU. n^o 6.660.815 describe el uso de una composición de sal de carboxilato de metal con un potenciador de la fluidez en combinación con un catalizador de polimerización para mejorar la capacidad de fluidez y la densidad aparente del catalizador. La patente de EE.UU. n^o 7.323.526 describe una composición catalítica soportada que tiene propiedades de fluidez mejoradas en donde la composición catalítica soportada comprende un alquilalumoxano, un metaloceno-alquilo, un soporte de óxido inorgánico que tiene un tamaño medio de partícula de 0,1 a 50 µm y se calcina a una temperatura mayor que 600 °C, y opcionalmente contiene un agente antiincrustante. El documento de patente WO 2009/088428, describe el enfriamiento del sistema de alimentación de catalizador para mantener un flujo de catalizador adecuado. El documento de patente WO 2012/074710 se dirige a un compuesto catalítico usado en combinación con una sal de carboxilato de metal extraída. El procedimiento de extracción supone poner en contacto la sal de carboxilato de metal con un disolvente bajo agitación para extraer ácidos grasos, tales como ácidos carboxílicos. Luego se retira el disolvente y se seca la sal de carboxilato de metal extraída. El compuesto resultante se puede combinar con un catalizador para producir una composición catalítica.

35 A pesar de estos intentos de abordar los problemas de fluidez del sistema catalítico, persisten desafíos, especialmente a temperaturas de funcionamiento superiores a aproximadamente 25 °C, y particularmente superiores a aproximadamente 30 °C. Además, se ha observado que la cantidad de ácidos grasos residuales en los procedimientos de extracción anteriores varió en las sales de carboxilato de metal con la temperatura a la que se realizó la extracción. También se observó que esta variación dio lugar a una variación en las propiedades de las sales de carboxilato de metal extraídas, que incluye la fluidez, el tamaño de partícula, y la densidad aparente. Esto podría ser perjudicial para un procedimiento comercial, por ejemplo, donde la extracción se puede realizar al aire libre y/o a temperatura ambiente, debido a la cantidad de ácidos grasos residuales en estas sales de carboxilato de metal extraídas y, por lo tanto, las propiedades de estos compuestos y los correspondientes catalizadores, pueden variar con las estaciones. En consecuencia, también sería ventajoso tener una sal de carboxilato de metal que presente propiedades consistentes, de modo que la fluidez, el tamaño de partícula, y la densidad aparente presenten menos variación. También sería ventajoso tener una composición catalítica mejorada que fluya más fácilmente a temperaturas de funcionamiento elevadas y que también tenga la capacidad de funcionar en un procedimiento de polimerización continuo con un funcionamiento mejorado del reactor.

Compendio

50 En la presente memoria se describen procedimientos para preparar composiciones catalíticas que tienen propiedades más consistentes y fluidez mejorada. Los procedimientos comprenden combinar, a una temperatura controlada de 30 °C o superior, una sal de carboxilato de metal con un primer disolvente orgánico que tiene una constante dieléctrica a 25 °C mayor que, o igual a, 3,0 para extraer los ácidos carboxilatos libres, en donde el primer disolvente orgánico no comprende metanol, lavar la sal de carboxilato de metal a la temperatura controlada con un segundo disolvente orgánico que tiene una constante dieléctrica a 25 °C mayor que, o igual a, 3,0, en donde el segundo disolvente orgánico no comprende metanol, secar la sal de carboxilato de metal extraída, y combinar la sal de carboxilato de metal extraída y seca con un catalizador. La sal de carboxilato de metal extraída está esencialmente exenta de ácidos carboxílicos, según se determina mediante calorimetría de barrido diferencial, de modo que la sal de carboxilato de metal extraída no presenta ningún pico de fusión menor que, o igual a, 75 °C.

También se describen en la presente memoria procedimientos de polimerización para usar las composiciones catalíticas para producir un polímero o copolímero de etileno. Los procedimientos de polimerización pueden comprender, poner en contacto etileno y, opcionalmente, al menos una alfa-olefina adicional con la composición catalítica, en un reactor en condiciones de polimerización, para producir el polímero o copolímero de etileno.

- 5 Las sales de carboxilato de metal descritas en la presente memoria presentan propiedades más consistentes, de modo que la capacidad de fluidez, el tamaño de partícula, y la densidad aparente tienen menos variación que en procedimientos anteriores. Además, los catalizadores correspondientes fluyen más fácilmente a temperaturas de funcionamiento elevadas y tienen la capacidad de funcionar en un procedimiento de polimerización continuo y mejorar el funcionamiento del reactor.

10 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 presenta resultados de calorimetría diferencial de barrido de un estearato de aluminio comparativo.

La Figura 2 presenta los primeros resultados de calorimetría diferencial de barrido en masa fundida del estearato de aluminio extraído con metanol para retirar los ácidos carboxílicos.

- 15 La Figura 3 presenta los primeros resultados de calorimetría diferencial de barrido de cristalización del estearato de aluminio extraído con metanol para retirar los ácidos carboxílicos.

La Figura 4 presenta los resultados de la segunda calorimetría diferencial de barrido en masa fundida del estearato de aluminio extraído con metanol.

Descripción detallada

- 20 Antes de desvelar y describir los presentes compuestos, componentes, composiciones y/o métodos, ha de entenderse que, a menos que se indique lo contrario, esta invención no se limita a compuestos, componentes, composiciones, reactivos, condiciones de reacción, ligandos, estructuras de metaloceno específicos, o similares, ya que éstos pueden variar, a menos que se especifique lo contrario. También ha de entenderse que la terminología utilizada en la presente memoria tiene el fin de describir realizaciones particulares únicamente y no se pretende que sea limitativa.

- 25 Según se usa en la presente memoria, toda referencia a la Tabla Periódica de los Elementos y grupos de los mismos es a la NUEVA NOTACIÓN publicada en HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY, Decimotercera Edición, John Wiley & Sons, Inc., (1997) (que se reproduce allí con permiso de la IUPAC), a menos que se haga referencia a la forma IUPAC anterior señalada con números romanos (que también aparecen en la misma), o a menos que se indique lo contrario.

- 30 En la presente memoria se describen procedimientos para preparar composiciones catalíticas que tienen propiedades de fluidez mejoradas. Los procedimientos comprenden combinar, a una temperatura controlada de 30 °C o superior, una sal de carboxilato de metal con un disolvente orgánico que tiene una constante dieléctrica a 25 °C mayor que, o igual a, 3,0 para extraer los ácidos carboxílicos libres, secar la sal de carboxilato de metal extraída, y combinar la sal de carboxilato de metal extraída seca con un catalizador.

- 35 Los procedimientos de la presente memoria comprenden además lavar la sal de carboxilato de metal, a una temperatura controlada de 30 °C o superior, con un disolvente orgánico que tiene una constante dieléctrica a 25 °C mayor que, o igual a, 3,0, después de que el disolvente orgánico se combine con la sal de carboxilato de metal. El disolvente orgánico utilizado en el lavado puede ser el mismo o diferente al disolvente orgánico utilizado en la etapa de combinación. En una realización, el disolvente orgánico en ambas etapas es el mismo. La temperatura controlada del lavado es la misma que la temperatura controlada cuando el disolvente orgánico se combina con la sal de carboxilato de metal.

- 40 El lavado se puede realizar cualquier cantidad de veces usando cualquier cantidad de disolvente orgánico. Por ejemplo, el lavado se puede realizar hasta que el líquido de lavado escurrido contenga menos ácidos carboxílicos residuales que el líquido en suspensión de disolvente orgánico inicial que rodea la sal de carboxilato de metal antes del lavado. El lavado también se puede llevar a cabo hasta que el líquido de lavado escurrido esté esencialmente exento de ácidos carboxílicos, como se define en la presente memoria.

- 45 Los procedimientos en la presente memoria también pueden comprender además filtrar el disolvente orgánico procedente de la sal de carboxilato de metal después de que el disolvente orgánico se combine con la sal de carboxilato de metal. Este filtrado se puede hacer antes o después del lavado anteriormente indicado. Este filtrado se puede realizar utilizando cualquier tipo de filtro, embudo, u otro mecanismo apropiado como se conoce en la técnica. Por ejemplo, se puede usar un filtro Nutsche.

La temperatura controlada en la presente memoria puede ser de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 90 °C, de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 80 °C, de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 70 °C, de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 60 °C, de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 50 °C, o de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 40 °C.

También se describen en la presente memoria procedimientos de polimerización para usar las composiciones catalíticas para producir un polímero o copolímero de etileno. El procedimiento de polimerización puede comprender poner en contacto etileno y opcionalmente al menos una alfa-olefina adicional con la composición catalítica en un reactor en condiciones de polimerización para producir el polímero o copolímero de etileno.

- 5 Se ha descubierto que el uso de una sal de carboxilato de metal purificada según los procedimientos de la presente memoria en combinación con un compuesto catalítico, da como resultado una fluidez sustancialmente mejorada de la composición catalítica. En particular, la utilización de los sistemas catalizadores de polimerización descritos más adelante en combinación con la sal de carboxilato de metal, en donde la sal de carboxilato de metal está esencialmente exenta de ácidos carboxílicos, da como resultado una mejora sustancial en la fluidez del catalizador a temperaturas, por ejemplo, por encima de 25 °C, y especialmente por encima de aproximadamente 30 °C.

Catalizadores metaloceno

- 15 El sistema catalítico puede incluir al menos un componente catalítico de metaloceno. Según se usa en la presente memoria, "sistema catalítico" se puede referir al catalizador, por ejemplo, catalizador metaloceno como se describe en la presente memoria, y al menos un cocatalizador o, a veces, denominado activador, con componentes opcionales, tales como soportes, aditivos, tales como, por ejemplo, aditivos/auxiliares de continuidad, agentes depuradores y similares. Para los fines de la presente memoria, una composición catalítica se refiere a una combinación de un compuesto catalítico y la sal de carboxilato de metal de la invención que está esencialmente exenta o desprovista de ácidos carboxílicos y/o sales del Grupo 1 de ácidos carboxílicos, y/o sales del Grupo 2 de ácidos carboxílicos.

- 20 El catalizador metaloceno o componente de metaloceno puede 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 Cp (ciclopentadienilo y ligandos isolobales a ciclopentadienilo) unido a al menos un átomo de metal del Grupo 3 al Grupo 12, y uno o más grupos salientes unidos a al menos un átomo de metal. En lo sucesivo, estos compuestos se denominarán "metaloceno(s)" o "componente(s) catalítico(s) de metaloceno", o similares.

En un aspecto, el uno o más componentes catalíticos de metaloceno están representados por la Fórmula (I):

- 25
$$\text{Cp}^A\text{Cp}^B\text{MX}_n \quad (I)$$

- 30 El átomo de metal "M" del compuesto catalítico de metaloceno, según se describe a lo largo de toda la memoria descriptiva y las reivindicaciones, se puede seleccionar del grupo que consiste en los átomos de los Grupos 3 a 12 y los átomos del Grupo de los lantánidos en una realización; y se puede seleccionar del grupo que consiste en los átomos de los Grupos 4, 5 y 6 en todavía una realización más particular, y de un átomo de Ti, Zr, Hf en todavía una realización más particular, y Zr en todavía una realización más particular. Los grupos unidos al átomo de metal "M" son de tal modo que los compuestos descritos más adelante en las fórmulas y estructuras son neutros, a menos que se indique lo contrario. El o los ligandos Cp forman al menos un enlace químico con el átomo de metal M para formar el "compuesto catalítico de metaloceno". Los ligandos Cp se diferencian de los grupos salientes unidos al compuesto catalítico, en que no son altamente susceptibles a las reacciones de sustitución/abstracción.

- 35 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, y, es 1 o 2 en una realización particular.

- 40 Los ligandos representados por Cp^A y Cp^B en la Fórmula (I) pueden ser los mismos o diferentes ligandos de ciclopentadienilo o ligandos isolobales a ciclopentadienilo, cualquiera de los cuales o ambos pueden contener heteroátomos y cualquiera de los cuales o ambos pueden estar sustituidos con uno o más grupo R. En una realización, Cp^A y Cp^B se seleccionan independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo y derivados sustituidos de cada uno de ellos.

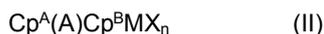
- 45 Independientemente, cada uno de Cp^A y Cp^B de Fórmula (I) pueden estar no sustituidos o sustituidos con uno cualquiera o una combinación de grupos sustituyentes R. Los ejemplos no limitativos de grupos sustituyentes R según se usan en la estructura (I) incluyen radicales hidrógeno, hidrocarbilos, hidrocarbilos inferiores, hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbilos, alquilos, alquilos inferiores, alquilos sustituidos, heteroalquilos, alquenos, alquenos inferiores, alquenos sustituidos, heteroalquenos, alquinos, alquinos inferiores, alquinos sustituidos, heteroalquinos, alcoxis, alcoxis inferiores, ariloxis, hidroxilos, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, tioxis, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alcarilos, alcarilenos, haluros, haloalquilos, haloalquenos, haloalquinos, heteroalquilos, heterociclos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomos, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxycarbonilos, ariloxycarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquil-carbamoilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos, y combinaciones de los mismos.

- 55 Los ejemplos no limitativos más particulares de sustituyentes alquilo R asociados a la Fórmula (I) incluyen los grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo, fenilo, metilfenilo y terc-butilfenilo y similares, incluyendo todos sus isómeros, por ejemplo, butilo terciario, isopropilo, y similares. Otros radicales posibles incluyen alquilos y arilos sustituidos tales como, por ejemplo, radicales organometaloides sustituidos con hidrocarbilo, fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, yodopropilo, bromohexilo, clorobencilo e hidrocarbilo, que incluyen trimetilsililo,

5 trimetilgermilo, metildietilsililo y similares; y radicales organometaloides sustituidos con halocarbilo que incluyen tris(trifluorometil)sililo, metilbis(difluorometil)sililo, bromometildimetilgermilo, y similares; y radicales 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, sulfuro de metilo y sulfuro de etilo. Otros sustituyentes R incluyen olefinas tales como, pero sin limitación, sustituyentes olefínicamente insaturados que incluyen ligandos terminados en vinilo, por ejemplo, 3-butenilo, 2-propenilo, 5-hexenilo y similares. 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 combinaciones de los mismos. Además, un grupo sustituyente grupo R tal como 1-butanilo puede formar una asociación de enlace con el elemento M.

10 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, alquiltios, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxycarbonilos, ariloxycarbonilos, carbomóilos, alquil- y dialquil-carbamóilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos, y combinaciones de los mismos. En otra realización, X es alquilos C₁ a C₁₂, alquenilos C₂ a C₁₂, arilos C₆ a C₁₂, alquilarilos C₇ a C₂₀, alcoxis C₁ a C₁₂, ariloxis C₆ a C₁₆, alquilariloxis C₇ a C₁₈, fluoroalquilos C₁ a C₁₂, fluoroarilos C₆ a C₁₂, e hidrocarburos C₁ a C₁₂, que contienen heteroátomos, y derivados sustituidos de los mismos. En algunas realizaciones X se selecciona de hidruro, iones halógeno, alquilos C₁ a C₆, alquenilos C₂ a C₆, alquilarilos C₇ a C₁₈, alcoxis C₁ a C₆, ariloxis C₆ a C₁₄, alquilariloxis C₇ a C₁₆, alquilcarboxilatos C₁ a C₆, alquilcarboxilatos C₁ a C₆ fluorados, arilcarboxilatos C₆ a C₁₂, alquilaril carboxilatos C₇ a C₁₈, fluoroalquilos C₁ a C₆, fluoroalquenilos C₂ a C₆ y fluoroalquilarilos C₇ a C₁₈. En algunas realizaciones X se selecciona de hidruro, cloruro, fluoruro, metilo, fenilo, fenoxi, benzoxi, tosiló, fluorometilos y fluorofenilos. En algunas realizaciones X se selecciona de alquilos C₁ a C₁₂, alquenilos C₂ a C₁₂, arilos C₆ a C₁₂, alquilarilos C₇ a C₂₀, alquilos C₁ a C₁₂ sustituidos, arilos C₆ a C₁₂ sustituidos, alquilarilos C₇ a C₂₀ sustituidos y alquilos C₁ a C₁₂ que contienen heteroátomos, arilos C₁ a C₁₂ que contienen heteroátomos, alquilarilos C₁ a C₁₂ que contienen heteroátomos en todavía una realización más particular; cloruro, fluoruro, alquilos C₁ a C₆, alquenilos C₂ a C₆, alquilarilos C₇ a C₁₈, alquilos C₁ a C₆ halogenados, alquenilos C₂ a C₆ halogenados, y alquilarilos C₇ a C₁₈ halogenados. En algunas realizaciones X se selecciona de flúor, metilo, etilo, propilo, fenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, fluorometilos (mono-, di- y tri-fluorometilos) y fluorofenilos (mono-, di-, tri-, tetra- y penta-fluorofenilos).

35 El compuesto y/o componente catalítico de metaloceno puede incluir los de Fórmula (I), en la que Cp^A y Cp^B están puenteados entre sí por al menos un grupo de puenteo, (A), de manera que la estructura está representada por la Fórmula (II):



40 Estos compuestos puenteados representados por la fórmula (II) se conocen como "metalocenos puenteados". Cp^A, Cp^B, M, X y n son como se definieron anteriormente para la Fórmula (I); y donde cada ligando de Cp está unido químicamente a M, y (A) está unido químicamente a cada Cp. Los ejemplos no limitativos de un grupo de puenteo (A) incluyen alquilos divalentes, alquilos inferiores divalentes, alquilos sustituidos divalentes, heteroalquilos divalentes, alquenilos divalentes, alquenilos inferiores divalentes, alquenilos sustituidos divalentes, heteroalquenilos divalentes, alquinilos divalentes, alquinilos inferiores divalentes, alquinilos sustituidos divalentes, heteroalquinilos divalentes, alcoxis divalentes, alcoxis inferiores divalentes, ariloxis divalentes, alquiltios divalentes, alquiltios inferiores divalentes, ariltios divalentes, arilos divalentes, arilos sustituidos divalentes, heteroarilos divalentes, aralquilos divalentes, aralquilenos divalentes, alcarilos divalentes, alcarilenos divalentes, haloalquilos divalentes, haloalquenilos divalentes, haloalquinilos 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, tioéteres divalentes. Los ejemplos adicionales no limitativos de un grupo de puenteo A incluyen grupos de hidrocarburos divalentes que contienen al menos un átomo de los Grupos 13 a 16 tal como, pero no se limita a, al menos uno de un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, aluminio, boro, germanio y de estaño, y combinaciones de los mismos; en donde el heteroátomo también puede ser alquilo C₁ a C₁₂ o arilo sustituido para satisfacer la valencia neutra. El grupo de puenteo (A) también puede contener grupos R sustituyentes según se define anteriormente para la Fórmula (I) que incluye radicales halógeno y hierro. Los ejemplos no limitativos más particulares de grupos de puenteo (A) están representados por alquilenos C₁ a C₆, alquilenos C₁ a C₆ sustituidos, oxígeno, azufre, R'₂C=, R'₂Si=, -Si(R')₂Si(R')₂-, R'₂Ge=, R'P= (en donde "=" representa dos enlaces químicos), en la 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 radical halógeno; y en donde dos o más R' pueden estar unidos para formar un anillo o sistema de anillo. En una realización, el componente catalítico de metaloceno puenteados de Fórmula (II) tiene dos o más grupos de puenteo (A).

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

En otra realización, el grupo de puenteo (A) también puede ser cíclico, que comprende, por ejemplo, de 4 a 10, de 5 a 7 miembros del anillo en una realización más particular. Los miembros del anillo se pueden seleccionar de los elementos anteriormente mencionados, de uno o más de B, C, Si, Ge, N y O, en una realización particular. Los ejemplos no limitativos de estructuras de anillo que pueden estar presentes como o parte del resto de puenteo son ciclobutilideno, ciclopentilideno, ciclohexilideno, cicloheptilideno, ciclooctilideno y los anillos correspondientes, en 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 de unión entre el anillo y los grupos Cp puede ser cis-, trans-, o una combinación.

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

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

Los componentes catalíticos de metalloceno pueden incluir compuestos de metalloceno mono-ligando (p. ej., componentes catalíticos de mono-ciclopentadienilo) tales como los descritos, por ejemplo, en el documento de patente WO 93/08221.

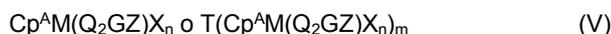
En aún otro aspecto, el al menos un componente catalizador de metalloceno es un metalloceno de "medio sándwich" no puenteado, representado por la Fórmula (IV):



en la que Cp^A se define como para los grupos Cp en (I) y es un ligando que está unido a M; cada Q está unido independientemente a M; Q también está unido a Cp^A en una realización; X es un grupo saliente como se describe 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, Cp^A se selecciona del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahydroindenilo, fluorenilo, versión sustituida de los mismos, y combinaciones de los mismos.

En la Fórmula (IV), Q se selecciona del grupo que consiste en ROO⁻, RO⁻, R(O)⁻, -NR⁻, -CR₂⁻, -S⁻, -NR₂, -CR₃, -SR, -SiR₃, -PR₂, -H, y grupos arilo sustituidos y no sustituidos, en la que R se selecciona del grupo que consiste en hidrocarbilos, hidrocarbilos inferiores, hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbilos, alquilos, alquilos inferiores, alquilos sustituidos, heteroalquilos, alquenos, alquenos inferiores, alquenos sustituidos, heteroalquenos, alquinos, alquinos inferiores, alquinos sustituidos, heteroalquinos, alcoxis, alcoxis inferiores, ariloxis, hidroxilos, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, tioxis, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alcarilos, alcarilenos, haluros, haloalquilos, haloalquenos, haloalquinos, heteroalquilos, heterociclos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomos, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxicarbonilos, ariloxicarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquil-carbamoilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos, y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, R se selecciona de alquilos C₁ a C₆, arilos C₆ a C₁₂, alquilaminas C₁ a C₆, alquilarilaminas C₆ a C₁₂, alcoxis C₁ a C₆, y ariloxis C₆ a C₁₂. Los ejemplos no limitativos de Q incluyen carbamatos C₁ a C₁₂, carboxilatos C₁ a C₁₂ (p. ej., pivalato), alilos C₂ a C₂₀, y restos heteroalilo C₂ a C₂₀.

Descrito de otra manera, los metallocenos "medio sándwich" anteriores se pueden describir como en la Fórmula (II) tal como se describe en, por ejemplo, el documento de patente US 6.069.213:



en la que M, Cp^A, X y n son como se definió anteriormente;

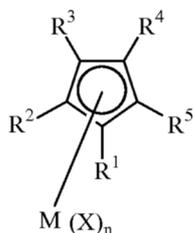
Q₂GZ forma una unidad de ligando polidentado (p. ej., pivalato), en la que al menos uno de los grupos Q forma un enlace con M, y se define de manera que cada uno de los Q se selecciona independientemente del grupo que consiste en -O⁻, -NR⁻, -CR₂⁻ y -S⁻; G es carbono o silicio; y Z se selecciona del grupo que consiste en R, -OR, -NR₂, -CR₃,

5 -SR, -SiR₃, -PR₂, e hidruro, con la condición de que cuando Q es -NR-, por ende Z se selecciona del grupo que consiste en -OR, -NR₂, -SR, -SiR₃, -PR₂; 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, alqueni-
 10 los, alqueni-
 los inferiores, alqueni-
 los sustituidos, heteroalqueni-
 los, alquini-
 los inferiores, alquini-
 los sustituidos, heteroalquini-
 los, alcoxis, alcoxis inferiores, ariloxis, hidroxilos, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, tioxis, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alcarilos, alcarilenos, haluros, haloalquilos, haloalqueni-
 los, haloalquini-
 los, heteroalquilos, heterociclos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomos, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltbles, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxycarbonilos, ariloxycarbonilos, carbomoilos, alquil- y dialquil-carbamoilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos, y combinaciones de los mismos. En otra realización, R se selecciona del grupo que consiste en grupos que contienen heteroátomos C₁ a C₁₀, alquilos C₁ a C₁₀, arilos C₆ a C₁₂, alquilarilos C₆ a C₁₂, alcoxis C₁ a C₁₀, y ariloxis C₆ a C₁₂;

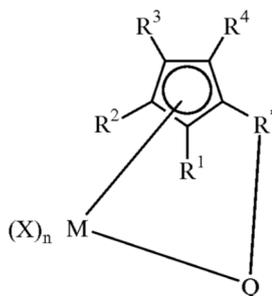
n es 1 o 2 en una realización particular;

15 T es un grupo de puenteo seleccionado del grupo que consiste en alquilenos C₁ a C₁₀, arilenos C₆ a C₁₂ y grupos que contienen heteroátomos C₁ a C₁₀, y grupos heterocíclicos C₆ a C₁₂; en la que cada uno de los grupos T puentea grupos "Cp^AM(Q₂GZ)X_n" adyacentes, y está químicamente unido a los grupos Cp^A;

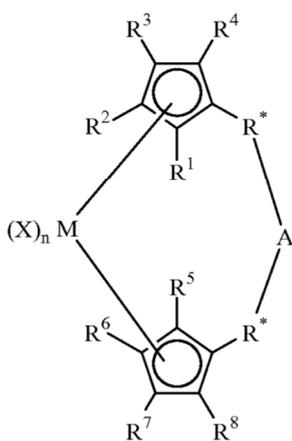
m es un número entero de 1 a 7; m es un número entero de 2 a 6 en una realización más particular. El componente catalítico de metalloceno se puede describir más en particular en las estructuras (VIa), (VIb), (VIc), (VIe), y (VIe):



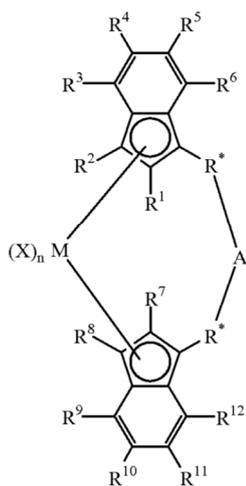
(VIa-i)



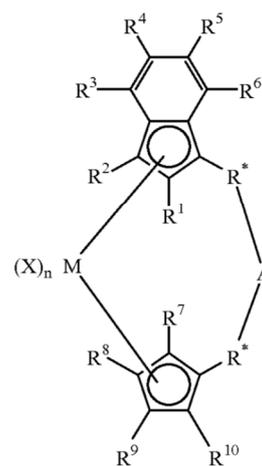
(VIa-ii)



(VIb)



(VIc)



(VIe)

en las estructuras (Vlf);

A es como se ha descrito anteriormente para (A) en la estructura (II) y, más particularmente, se selecciona del grupo que consiste en un enlace químico, -O-, -S-, -SO₂-, -NR-, =SiR₂, =GeR₂, =SnR₂, -R₂SiSiR₂-, RP=, alquilenos C₁ a C₁₂, alquilenos C₁ a C₁₂ sustituidos, hidrocarburos cíclicos C₄ a C₁₂ divalentes y grupos arilo sustituidos y no sustituidos en una realización; y se selecciona del grupo que consiste en hidrocarburos cíclicos C₅ a C₈, -CH₂CH₂-, =CR₂ y =SiR₂ en una realización más particular; en donde R se selecciona del grupo que consiste en alquilos, cicloalquilos, arilos, alcóxidos, fluoroalquilos e hidrocarburos que contienen heteroátomos en una realización; y R se selecciona del grupo que consiste en alquilos C₁ a C₆, fenilos sustituidos, fenilo, y alcóxidos C₁ a C₆ en una realización más particular; y R se selecciona del grupo que consiste en metoxi, metilo, fenoxi, y fenilo en aún una realización más particular; en donde A puede estar ausente en aún otra realización, en cuyo caso cada R* se define como para R¹-R¹³; 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 aún otra realización; y R¹ a R¹³ 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, alcóxidos, alcóxidos 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, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidos, alcóxicarbonilos, ariloxycarbonilos, carbamoilos, alquil- y dialquil-carbamoilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos. De R₁ a R₁₃ también se pueden seleccionar independientemente de alquilos C₁ a C₁₂, alquilenos C₂ a C₁₂, arilos C₆ a C₁₂, alquilarilos C₇ a C₂₀, alcóxidos C₁ a C₁₂, fluoroalquilos C₁ a C₁₂, fluoroarilos C₆ a C₁₂, e hidrocarburos que contienen heteroátomos C₁ a C₁₂, y derivados sustituidos de los mismos en una realización; se selecciona del grupo que consiste en radical hidrógeno, radical flúor, radical cloro, radical bromo, alquilos C₁ a C₆, alquilenos C₂ a C₆, alquilarilos C₇ a C₁₈, fluoroalquilos C₁ a C₆, fluoroalquilenos C₂ a C₆, fluoroalquilarilos C₇ a C₁₈, en una realización más particular; y radical hidrógeno, radical flúor, radical cloro, grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, butilo terciario, hexilo, fenilo, 2,6-di-metilfenilo y 4-butilo terciario-fenilo en aún una realización más particular; en donde los grupos R adyacentes pueden formar un anillo saturado, parcialmente saturado, o completamente saturado.

La estructura del componente catalítico de metaloceno representado por (VIa) puede adoptar muchas formas, como se describe en, por ejemplo, los documentos de patente US 5.026.798, US 5.703.187 y US 5.747.406, que incluyen una estructura dímera u oligomérica, tal como se describe en, por ejemplo, en los documentos de patente US 5.026.798 y US 6.069.213.

En una realización particular del metaloceno representado en (VIId), R¹ y R² forman un sistema de anillo de carbono conjugado de 6 miembros que puede o no estar sustituido.

Se contempla que los componentes catalíticos de metaloceno descritos anteriormente incluyan sus isómeros estructurales u ópticos o enantioméricos (mezcla racémica), o puede ser un enantiómero puro en algunas realizaciones.

Según se utiliza en esta memoria, un componente catalítico de metaloceno sencillo, puenteado y asimétricamente puenteado que tiene un isómero racémico y/o meso no constituye, por sí mismo, al menos dos componentes catalíticos de metaloceno puenteados diferentes.

El "compuesto catalítico de metaloceno", el que también se denomina en esta memoria como el "componente catalítico de metaloceno" puede comprender cualquier combinación de cualquier "realización" descrita en esta memoria.

Los compuestos de metaloceno y catalizadores se conocen en la técnica y uno cualquiera o más se puede utilizar en esta memoria. Los metalocenos adecuados incluyen, pero no se limitan a, todos los metalocenos descritos y referenciados en las patentes de EE.UU. antes citadas, así como los descritos y referenciados en las patentes de EE.UU. 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, solicitud de patente de EE.UU. número de publicación 2007/0055028, y solicitudes PCT publicadas n^{os} WO 97/22635, WO 00/699/22, WO 01/30860, WO 01/30861, WO 02/46246, WO 02/50088, WO 04/026921, y WO 06/019494.

Los catalizadores adicionales adecuados para su uso en esta memoria incluyen los que se hace referencia en las patentes de EE.UU. n^{os} 6.309.997, 6.265.338, solicitud de patente de EE.UU. número 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.

Catalizadores convencionales y catalizadores mixtos

La composición catalítica puede incluir uno o más catalizadores de metaloceno según se describió antes y/u otros catalizadores de poliolefina convencionales, así como catalizadores que contienen átomos del Grupo 15 descritos más adelante.

Los catalizadores "que contienen átomos del Grupo 15" o "catalizadores que contienen Grupo 15" pueden incluir

complejos de átomos de metales de los Grupos 3 a 12, en donde el átomo de metal es de 2 a 8 coordenadas, incluyendo el resto o restos de coordinación al menos dos átomos del Grupo 15, y hasta cuatro átomos del Grupo 15. En una realización, el componente catalítico que contiene 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 sea de al menos 2 coordenadas, incluyendo el resto o restos de coordinación al menos dos nitrógenos. Los compuestos que contienen el Grupo 15 representativos se describen, por ejemplo, en los documentos de patente WO 99/01460, EP A1 0 893 454, patentes de EE.UU. n^{os} 5.318.935, 5.889.128, 6.333.389 B2 y 6.271.325 B1.

En una realización, los componentes catalíticos que contienen Grupo 15 pueden incluir complejos de imino-fenol del Grupo 4, complejos de bis(amida) del Grupo 4, y complejos de 4-piridil-amida del Grupo 4 que son activos hacia la polimerización de olefinas en cualquier medida. En una posible realización, el componente catalítico que contiene Grupo 15 puede incluir un compuesto de bisamida tal como [(2,3,4,5,6 Me5C6)NCH2CH2]2NHZrBz2 (de Boulder Chemical).

Activadores y métodos de activación para compuestos catalíticos

Las realizaciones de la composición catalítica pueden comprender, además, un activador. Un activador se define en un sentido amplio como cualquier combinación de reactivos que aumenta la velocidad a la que un compuesto de metal de transición oligomeriza o polimeriza monómeros insaturados, tales como olefinas.

Los compuestos catalíticos se pueden activar para la catálisis de oligomerización y/o polimerización de cualquier manera suficiente para permitir la oligomerización y/o polimerización de coordinación o catiónica.

En algunas realizaciones, el activador es una base de Lewis tal como, por ejemplo, dietiléter, dimetiléter, etanol, o metanol. Otros activadores que se pueden utilizar incluyen los descritos en el documento de patente WO 98/07515 tal como fluoroaluminato de tris(2,2',2"-nonafluorobifenilo).

En algunas realizaciones, se pueden utilizar alumoxanos como un activador en la composición catalítica. Los alumoxanos son generalmente compuestos oligoméricos que contienen subunidades --Al(R)--O--, en donde 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 catalíticos, particularmente cuando el ligando extraíble es un haluro. También se pueden utilizar mezclas de diferentes alumoxanos y alumoxanos modificados. Para una descripción más detallada, 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 de patente 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 se pueden producir mediante la hidrólisis del respectivo compuesto de trialkilaluminio. El MMAO se puede producir mediante la hidrólisis de trimetilaluminio y un trialkilaluminio superior, tal como triisobutilaluminio. Los MMAO son generalmente más solubles en disolventes alifáticos y más estables durante el almacenamiento. Existe una diversidad de métodos para preparar alumoxano y alumoxanos modificados, los ejemplos no limitativos de los cuales 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, los documentos de patente europeos publicados EP-A-0 561 476, EP-B1-0 279 586, EP-A-0 594 218 y EP-B1-0 586 665, y las solicitudes de patente internacional WO 94/10180 y WO 99/15534. En una realización, se puede utilizar un metilalumoxano visualmente transparente. Se puede filtrar un alumoxano turbio o gelificado para producir una disolución transparente o se puede decantar un alumoxano transparente a partir de la disolución turbia. Otro alumoxano es un cocatalizador de metil alumoxano modificado (MMAO) de tipo 3A (disponible comercialmente de Akzo Chemicals, Inc. con el nombre comercial Modified Methylalumoxano type 3A, descrito en la patente de EE.UU. n^o 5.041.584).

En algunas realizaciones, se puede utilizar un activador ionizante o estequiométrico, neutro o iónico, tal como tri(n-butil) amonio tetrakis (pentafluorofenil) boro, un precursor metaloide de trisperfluorofenil boro o un precursor metaloide de trisperfluoronaftil boro, aniones heteroborano polihalogenados (véase, por ejemplo, el documento de patente WO 98/43983), ácido bórico (véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. n^o 5.942.459) o combinaciones de los mismos. Los activadores neutros o iónicos se pueden utilizar solos o en combinación con activadores de alumoxano o alumoxano modificado como se analiza más adelante.

Los ejemplos de activadores estequiométricos neutros pueden incluir boro tri-sustituido, telurio, aluminio, galio e indio o mezclas de los mismos. Los tres grupos sustituyentes se pueden seleccionar, cada uno independientemente, del grupo de alquilos, alquénilos, halógeno, alquilos sustituidos, arilos, haluros de arilo, alcoxi y haluros. En realizaciones, los tres grupos sustituyentes se pueden seleccionar, independientemente, del grupo de halógeno, arilos mono- o multicíclicos (incluyendo halosustituido), alquilos, y compuestos de alquénilo y mezclas de los mismos; en una clase de realizaciones son grupos alquénilo 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). Alternativamente, los tres grupos son alquilos que tienen de 1 a 4 grupos

de carbono, fenilo, naftilo o mezclas de los mismos. En otras realizaciones, los tres grupos son grupos arilo halogenados, en una realización fluorados. En aún otras realizaciones ilustrativas, el activador estequiométrico neutro es trisperfluorofenil boro o trisperfluoronaftil boro.

5 Los compuestos activadores estequiométricos iónicos pueden contener un protón activo, o algún otro catión asociado con, pero no coordinado a, o únicamente coordinado de manera suelta con el ion restante del compuesto ionizante. Los compuestos de este tipo y similares se describen, por ejemplo, en los documentos de patente europea publicados 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 en 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.

10 Se pueden usar combinaciones de activadores. Por ejemplo, los alumoxanos y los activadores ionizantes se pueden usar en combinaciones, véase, por ejemplo, los documentos de patente 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 de patente WO 98/09996 describe la activación de compuestos catalíticos de metaloceno con percloratos, periodatos y yodatos, incluyendo sus hidratos. Los documentos de patente WO 98/30602 y WO 98/30603 describen el uso de litio (2,2'-bisfenil ditrimetilsilicato). El
15 el uso de activadores de organo-boro-aluminio. El documento de patente EP-B1-0 781 299 describe el uso de una sal de sililio en combinación con un anión compatible no coordinante. El documento de patente WO 2007/024773 sugiere el uso de soportes activadores que pueden comprender un óxido sólido químicamente tratado, mineral de arcilla, mineral de silicato, o cualquier combinación de los mismos. Además, se contemplan métodos de activación tales como el uso de radiación (véase el documento de patente EP-B1-0 615 981), oxidación electroquímica, y similares con el fin
20 de convertir el compuesto catalítico de metaloceno neutro o precursor en un catión metaloceno que tenga la capacidad de polimerizar olefinas. Otros activadores o métodos para activar un compuesto catalítico 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 en la solicitud de patente internacional PCT WO 98/32775.

Soporte

25 Los compuestos catalíticos descritos anteriormente se pueden combinar con uno o más soportes utilizando uno de los métodos de soporte bien conocidos en la técnica o como se describe más adelante. Por ejemplo, el compuesto catalítico se puede utilizar en una forma soportada tal como, depositado sobre, en contacto con, o incorporado dentro, adsorbido o absorbido en, o sobre el soporte.

30 Como se utiliza en la presente memoria, el término "soporte" se refiere a compuestos que comprenden óxidos y cloruros de los Grupos 2, 3, 4, 5, 13 y 14. Los soportes adecuados incluyen, por ejemplo, sílice, magnesia, titania, circonia, montmorillonita, filosilicato, alúmina, sílice-alúmina, sílice-cromo, sílice-titania, cloruro de magnesio, grafito, magnesia, titania, circonia, montmorillonita, filosilicato, y similares.

El soporte puede poseer un tamaño medio de partícula en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 50 μm , o de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 μm , o de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 μm .

35 El soporte puede tener un tamaño medio de poro en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 1.000 Å, o de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 Å, o de aproximadamente 75 a aproximadamente 350 Å. En algunas realizaciones, el tamaño medio de poro del soporte es de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 μm .

40 El soporte puede tener un tamaño medio de poro en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 1.000 Å, o de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 Å, o de aproximadamente 75 a aproximadamente 350 Å. En algunas realizaciones, el tamaño medio de poro del soporte es de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 μm .

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

El soporte puede tener un volumen de poro en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0 cm^3/g , o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,5 cm^3/g , o de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3,0 cm^3/g .

45 El soporte, tal como un óxido inorgánico, puede tener una superficie específica en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 700 m^2/g , un volumen de poro en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0 cm^3/g , y un tamaño medio de partícula en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 500 μm . Alternativamente, el soporte puede tener una superficie específica en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 m^2/g , un volumen de poro de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,5 cm^3/g , y un tamaño
50 medio de partícula de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 μm . En algunas realizaciones, la superficie específica del soporte está en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 m^2/g y el soporte tiene un volumen de poro de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3,0 cm^3/g y un tamaño medio de partícula de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 μm .

55 Los compuestos catalíticos pueden estar soportados sobre los mismos o distintos soportes junto con un activador, o el activador se puede utilizar en forma no soportada, o se puede depositar sobre un soporte diferente del compuesto catalítico soportado.

Existen otros diversos métodos en la técnica para soportar un compuesto catalítico de polimerización. Por ejemplo, el compuesto catalítico puede contener un ligando unido a polímero como se describe, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. n^{os} 5.473.202 y 5.770.755; el catalizador se puede secar por pulverización según se describe, por ejemplo, en la patente de EE.UU. n^o 5.648.310; el soporte utilizado con el catalizador se puede funcionalizar según se describe en la solicitud de patente europea publicada EP-A-0 802 203, o al menos un sustituyente o grupo saliente se selecciona según se describe en la patente de EE.UU. n^o 5.688.880.

Sal de carboxilato de metal

Como se utiliza en la presente memoria, la expresión "sal carboxilato de metal" es cualquier sal de ácido mono- o di- o tri-carboxílico con una parte metálica de la Tabla Periódica de los Elementos. Los ejemplos no limitativos incluyen sales de ácidos carboxílicos cíclicos saturados, insaturados, alifáticos, aromáticos o cíclicos saturados. Los ejemplos del ligando carboxilato incluyen, pero no se limitan a, acetato, propionato, butirato, valerato, pivalato, caproato, acetato de isobutilo, acetato de t-butilo, caprilato, heptanato, pelargonato, undecanoato, oleato, octoato, palmitato, miristato, margarato, estearato, aracato y tercosanoato. Los ejemplos no limitativos de la parte metálica 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.

Las sales carboxilato de metal preferidas para usar en la presente memoria están esencialmente exentas de ácidos carboxílicos, en donde los ácidos carboxílicos están representados por la fórmula RCOOH, en donde R es un radical hidrocarbilo que tiene de 6 a 30 átomos de carbono. Por ejemplo, las sales carboxilato de metal puede tener menos de, o igual a, 1 % en peso de ácido carboxílico libre total, basado en el peso total de la sal carboxilato de metal, según se determina mediante cromatografía, o menos de, o igual a, 0,5 % en peso, o menos de, o igual a, 0,1 % en peso de ácido carboxílico libre total, basado en el peso total de la sal carboxilato de metal.

Las sales carboxilato de metal en consecuencia pueden estar esencialmente exentas de ácidos carboxílicos, sales del Grupo 1 de ácidos carboxílicos, y/o sales del Grupo 2 de ácidos carboxílicos, en donde los ácidos carboxílicos están representados por la fórmula RCOOH como se describió anteriormente, y las sales del Grupo 1 y del Grupo 2 de ácidos carboxílicos están representadas por la fórmula A(OOCR)_z, en donde A es un metal del Grupo 1, un metal del Grupo 2, o una combinación de los mismos, en donde R es un radical hidrocarbilo que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, y en donde z es 1 o 2 y es igual a la valencia de A. Por ejemplo, las sales carboxilato de metal pueden tener menos de, o igual a, aproximadamente 1 % en peso, menos de, o igual a, aproximadamente 0,5 % en peso, o menos de, o igual a, aproximadamente 0,1 % en peso de ácido carboxílico libre total, sales del Grupo 1 de ácidos carboxílicos, y/o sales del Grupo 2 de ácidos carboxílicos, basado en el peso total de la sal carboxilato de metal extraída.

Las sales carboxilato de metal adecuadas para usar en esta memoria están esencialmente exentas de ácidos carboxílicos según se determina por calorimetría diferencial de barrido (DSC). En una determinación de este tipo, los puntos de fusión asociados con ácidos libres y/o sales de ácidos carboxílicos del Grupo 1 y/o sales de ácidos carboxílicos del Grupo 2 no están presentes en el análisis térmico DSC. Volviendo ahora a la Figura 1, se muestra el análisis DSC de un estearato de aluminio convencional. El estearato de aluminio convencional es una combinación de triestearato de aluminio Al(St)₃ que tiene un punto de fusión de ~ 110-115 °C, diestearato de aluminio Al(St)₂(OH), que tiene un punto de fusión de ~ 145-150 °C, monoestearato de aluminio Al(St)(OH)₂, que tiene un punto de fusión de ~ 165-170 °C, y entre aproximadamente 2 y 5 % en peso de ácidos libres, incluido el ácido esteárico que tiene un punto de fusión de ~ 70 °C, el ácido palmítico que tiene un punto de fusión de ~ 63 °C, y el ácido láurico que tiene un punto de fusión de ~ 44°C. Como se indica en la Figura 1, se observa un punto de fusión a 63,45 °C, lo que corresponde al punto de fusión apropiado de ácido palmítico.

Como se muestra en la Figura 2, un diestearato de aluminio que ha sido extraído con un disolvente orgánico polar tiene una traza de DSC que está esencialmente exenta de ácidos libres y/o sales de ácidos libres del Grupo 1 y/o sales de ácidos libres del Grupo 2. Es importante señalar que los picos encontrados en la Figura 2 a 82,99 °C y a 129,67 °C no representan puntos de fusión del ácido carboxílico libre, sales de ácidos carboxílicos del Grupo 1 y/o sales de ácidos carboxílicos del Grupo 2. Más bien, estos picos representan otros cambios de fase. Esto se observa en la Figura 3, que muestra la traza de DSC para la misma muestra indicada en la Figura 2 durante el enfriamiento de la muestra. Los picos son "picos negativos" a 78,94 °C y 133,16 °C, que corresponden a las transiciones de fase previamente observadas a 82,99 °C y a 129,67 °C. Volviendo ahora a la Figura 4, estas mismas dos transiciones de fase se observan de nuevo a 87,48 °C y 163,67 °C durante el segundo ciclo de fusión de esta misma muestra, demostrando que estos picos representan otras transiciones de fase. Es importante señalar que no se observa ningún punto de fusión para cualquier ácido carboxílico libre, sales de ácidos carboxílicos del Grupo 1 y/o sales de ácidos carboxílicos del Grupo 2 en estas sales carboxilato de metal preferidas.

Las sales carboxilato de metal preferidas, adecuadas para usar en la presente memoria están esencialmente exentas de ácidos carboxílicos, según se determina por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Como tales, no presentan puntos de fusión asociados con ácidos libres y/o sales de ácidos carboxílicos del Grupo 1 y/o sales de ácidos carboxílicos del Grupo 2 en el análisis térmico por DSC. Por lo tanto, el análisis térmico por DSC de la sal carboxilato de metal no presenta puntos de fusión que son menores que, o iguales a, 75 °C, o menores que, o iguales a, 73 °C, o menores que, o iguales a, 70 °C, o menores que, o iguales a, 65 °C. Las sales carboxilato de metal preferidas tienen puntos de fusión de DSC que son mayores que, o iguales a, 75 °C, o mayores que, o iguales a, 80 °C, o mayores que,

o iguales a, 85°C, o son mayores que, o iguales a, 90 °C, o son mayores que, o iguales a, 95 °C, o son mayores que, o iguales a, 100 °C, o son mayores que, o iguales a, 105 °C.

Las mediciones de DSC se pueden hacer en un Sistema de Análisis Térmico Perkin Elmer System 7 según la norma ASTM D 3418. Por ejemplo, los datos reseñados son T_{max} a partir de primeros datos de fusión (T_{max} de primera masa fundida) y T_{max} a partir de segundos datos de fusión (T_{max} de segunda masa fundida), respectivamente. Para obtener la T_{max} de primera masa fundida, se calienta una muestra de los gránulos del reactor a una velocidad programada de 10 °C/min hasta una temperatura por encima de su intervalo de fusión. Específicamente, las muestras fueron 1) mantenidas durante 10 min a -20 °C, 2) calentadas desde -20 °C a 200 °C a razón de 10 °C/min, 3) mantenidas durante 10 min a 200 °C. Para obtener la T_{max} de segunda masa fundida, la muestra se calienta a una velocidad programada de 10 °C/min hasta una temperatura por encima de su intervalo de fusión según se describió antes, se enfría a una velocidad programada de 10 °C/min hasta una temperatura por debajo de su intervalo de cristalización (-20 °C), se mantiene a esta temperatura baja durante 10 min y se vuelve a calentar hasta 200 °C a una velocidad programada de 10 °C/min, en donde los datos reseñados son de la primera masa fundida.

La sal carboxilato de metal se representa mediante la siguiente fórmula general:



en la que M es un metal de los Grupos 3 a 16 y las series de los lantánidos y actínidos, preferiblemente de los Grupos 8 a 13, más preferiblemente del Grupo 13, siendo el aluminio el más preferido; Q es un grupo halógeno, hidrógeno, un 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.

R en la fórmula anterior puede ser el mismo o diferente. Los ejemplos no limitativos de R incluyen radicales hidrocarbilo que tienen de 2 a 100 átomos de carbono, que incluyen alquilo, arilo, radicales hidrocarbilo aromáticos, alifáticos, cíclicos, saturados o insaturados. En una realización de la invención, R es un radical hidrocarbilo que tiene un número mayor que, o igual a, 8 átomos de carbono, preferiblemente mayor que, o igual a, 12 átomos de carbono y más preferiblemente mayor que 14 átomos de carbono. En otra realización, R comprende un radical hidrocarbilo que tiene de 17 a 90 átomos de carbono, preferiblemente de 17 a 72, y lo más preferiblemente de 17 a 54 átomos de carbono. En una realización, R comprende de 6 a 30 átomos de carbono, siendo más preferido de 8 a 24 átomos de carbono y siendo lo más preferido de 16 a 18 átomos de carbono (por ejemplo, palmitilo y estearilo).

Los ejemplos de Q no limitativos en la fórmula anterior incluyen uno o más grupos, iguales o diferentes, que contienen hidrocarburos, tales como alquilo, cicloalquilo, arilo, alqueno, arilalquilo, arilalqueno o alquilarilo, alquilsilano, arilsilano, alquilamina, arilamina, fosforo de alquilo, alcoxi que tiene de 1 a 30 átomos de carbono. El grupo que contiene hidrocarburos puede ser lineal, ramificado o incluso sustituido. También, en una realización, Q es un grupo inorgánico tal como un haluro, sulfato o fosfato.

Las sales carboxilato de metal pueden comprender carboxilatos de aluminio tales como mono-, di- y tri-estearatos de aluminio, octoatos, oleatos y ciclohexilbutiratos de aluminio. En aún una realización más preferida, la sal carboxilato de metal comprende $[CH_3(CH_2)_{16}COO]_3Al$, un triestearato de aluminio $[CH_3(CH_2)_{16}COO]_2-Al-OH$, un diestearato de aluminio, y un $CH_3(CH_2)_{16}COO-Al(OH)_2$, un monoestearato de aluminio.

En una realización preferida, las sales carboxilato de metal están esencialmente exentas de ácidos carboxílicos, y/o sales de ácidos carboxílicos del Grupo 1 y/o sales de ácidos carboxílicos del Grupo 2, en donde los ácidos carboxílicos están representados por la fórmula $A(OOCR)_z$, en donde A es hidrógeno, un metal del Grupo 1, un metal del Grupo 2, o una combinación de los mismos, en donde R es un radical hidrocarbilo que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, y en donde z es 1 o 2 y es igual a la valencia de A. Otros ejemplos de sales carboxilato de metal incluyen estearatos de titanio, estearatos de estaño, estearatos de calcio, estearatos de cinc, estearato de boro y estearatos de estroncio.

La sal carboxilato de metal se puede combinar con agentes antiestáticos tales como aminas grasas, por ejemplo, aditivo de cinc KEMAMINE AS 990/2, una mezcla de estearilamina etoxilada y estearato de cinc, o KEMAMINE AS 990/3, una mezcla de estearilamina etoxilada, estearato de cinc y 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnato de octadecilo. Ambas de estas mezclas están disponibles de Chemtura Corporation, Memphis, Tenn.

Las sales carboxilato de metal disponibles comercialmente contienen a menudo ácidos carboxílicos libres o un derivado de los mismos, que permanece normalmente de forma residual después de la síntesis de la sal carboxilato de metal. Sin estar condicionados por la teoría, se cree que los problemas de fluidez de la sal carboxilato de metal a temperatura ambiente y por encima de aproximadamente 25 °C se deben, al menos en parte, a la fracción de ácido carboxílico libre y/o a las sales del Grupo 1 o Grupo 2 de ácidos carboxílicos de los mismos presentes en la sal carboxilato de metal.

Las composiciones catalíticas preferidas en la presente memoria incluyen una sal carboxilato de metal o una sal carboxilato de metal y un aditivo de continuidad que no tiene ácidos carboxílicos libres o que está esencialmente exenta (también denominada "sustancialmente exenta") de ácidos carboxílicos libres. La expresión "sustancialmente exenta" se refiere a una sal carboxilato de metal que no muestra un punto de fusión que corresponde al ácido o a una

sal del Grupo 1 o Grupo 2 de un ácido carboxílico de la misma en el análisis de DSC de la misma. En otra realización, una sal carboxilato de metal que está esencialmente exenta de ácido carboxílico tiene menos de, o igual a, 1 % en peso de ácido carboxílico total basado en el peso total de la sal carboxilato de metal, según se determina por cromatografía, preferiblemente menos de, o igual a, 0,5 % en peso, más preferiblemente menos de, o igual a, 0,1 % en peso de ácido carboxílico total, basado en el peso total de la sal carboxilato de metal.

En una realización, la sal carboxilato de metal que está esencialmente exenta de ácido libre se produce mediante la extracción de una sal carboxilato de metal con un disolvente orgánico que tiene una constante dieléctrica a 25 °C superior a 3,0. Este disolvente polar da como resultado una extracción mejorada de los compuestos polares, que incluye los ácidos libres presentes en la sal carboxilato de metal bruta. En una realización, la sal carboxilato de metal combinada con el compuesto catalítico se ha extraído previamente con un disolvente orgánico para separar ácidos carboxílicos, sales de ácidos carboxílicos del Grupo 1, y/o sales de ácidos carboxílicos del Grupo 2, en donde el disolvente orgánico se selecciona del grupo que consiste en alcoholes C₁-C₁₀, cetonas C₁-C₁₀, ésteres C₁-C₁₀, éteres C C₁-C₁₀, haluros de alquilo C₁-C₁₀, alquilnitrosos C₁-C₁₀, dialquilsulfóxidos C₁-C₁₀, y combinaciones de los mismos.

Los disolventes orgánicos adecuados incluyen los seleccionados del grupo que consiste en metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, acetona, metil-etil cetona, acetato de metilo, acetato de etilo, propionato de metilo, butirato de metilo, dimetil-éter, dietil-éter, 1,4-dioxano, tetrahidrofurano, cloroformo, diclorometano, acetonitrilo, dimetilsulfóxido, y combinaciones de los mismos. Los disolventes orgánicos adecuados también incluyen los seleccionados del grupo que consiste en etanol, propanol, isopropanol, butanol, acetona, metil-etil cetona, acetato de metilo, acetato de etilo, propionato de metilo, butirato de metilo, dimetil-éter, dietil-éter, 1,4-dioxano, tetrahidrofurano, cloroformo, diclorometano, acetonitrilo, dimetilsulfóxido, y combinaciones de los mismos. En una realización, el disolvente orgánico no comprende metanol. En una realización, el disolvente orgánico comprende acetona. En una realización, el disolvente orgánico es acetona.

La constante dieléctrica de un disolvente se define por ϵ en la ecuación:

$$F = (QQ')/(\epsilon r^2)$$

en la que F es la fuerza de atracción entre dos cargas Q y Q' separadas por una distancia r en el disolvente. Las constantes dieléctricas de muchos disolventes son bien conocidas y se pueden encontrar, por ejemplo, en el Manual de Química y Física CRC 59ª Edición, páginas E-55 a E-62.

Los disolventes preferidos tienen una constante dieléctrica a 25 °C mayor que o igual a 3, o mayor que o igual a 5, o mayor que o igual a 7, o mayor que o igual a 10, o mayor que o igual a 12, o mayor que o igual a 15, o mayor que o igual a 17. En algunas realizaciones, el disolvente puede tener una constante dieléctrica a 25 °C de al menos 20.

Aditivos de continuidad/auxiliares adicionales

Además de las sales carboxilato de metal descritas anteriormente, también puede ser deseable utilizar uno o más aditivos de continuidad adicionales, por ejemplo, para ayudar a la regulación de los niveles estáticos en los reactores. Como se utiliza en esta memoria, las expresiones "aditivo de continuidad o auxiliar" y "agente anti-incrustaciones" se refieren a compuestos o mezclas de compuestos tales como sólidos o líquidos, que son útiles en procedimientos de polimerización en fase gaseosa o en fase de suspensión para reducir o eliminar las incrustaciones del reactor, en donde las "incrustaciones" se pueden manifestar por cualquier número de fenómenos, que incluyen revestimiento de las paredes del reactor, obturación de las tuberías de entrada y salida, formación de grandes aglomerados, u otras formas de irregularidades de reactor conocidas en la técnica. Para los fines de esta memoria, los términos y expresiones se pueden utilizar indistintamente. El aditivo de continuidad se puede utilizar como una parte de la composición catalítica o se puede introducir directamente en el reactor, independientemente de la composición catalítica. En algunas realizaciones, el aditivo de continuidad está soportado sobre el óxido inorgánico de la composición catalítica soportada descrita en la presente memoria.

Los ejemplos no limitativos de aditivos de continuidad incluyen los compuestos de aminas de ácidos grasos, amida-hidrocarburos o compuestos etoxilados-amida tales como los descritos como "modificadores de la superficie" en el documento de patente WO 96/11961; los compuestos de carboxilato, tales como aril-carboxilatos y carboxilatos de hidrocarburos de cadena larga, y complejos de ácido graso-metal; alcoholes, éteres, compuestos de sulfato, óxidos de metales y otros compuestos conocidos en la técnica. Algunos ejemplos específicos de aditivos de continuidad incluyen los compuestos orgánicos de 1,2-diéter, óxido de magnesio, ARMOSTAT 310, ATMER 163, ATMER AS-990, y otros ésteres de glicerol, aminas etoxiladas (p. ej., 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-oleilantranilato de cromo, sales de calcio de un ácido medialánico y di-terc-butilfenol; POLYFLO 130, TOLAD 511 (copolímero de α -olefina-acrilonitrilo y poliamina polimérica), EDENOL D32, estearato de aluminio, monooleato de sorbitán, monoestearato de glicerol, toluato de metilo, maleato de dimetilo, fumarato de dimetilo, trietilamina, 3,3-difenil-3-(imidazol-1-il)-propina, y compuestos similares. En algunas realizaciones, el aditivo de continuidad adicional es una sal carboxilato de metal tal como se describe, opcionalmente con otros compuestos según se describe en esta sección.

Cualquiera de los aditivos de continuidad adicionales anteriormente mencionados se puede emplear bien solos o en

combinación como un aditivo de continuidad adicional. Por ejemplo, la sal carboxilato de metal extraída se puede combinar con un agente de control que contiene amina (p. ej., una sal carboxilato de metal extraída con cualquier miembro de la familia perteneciente a la familia de los productos KEMAMINE (disponible de Chemtura Corporation) o ATMER (disponible de ICI Americas Inc.)). Por ejemplo, la sal carboxilato de metal extraída se puede combinar con agentes antiestáticos tales como aminas grasas tales como aditivo de cinc KEMAMINE AS 990/2, una mezcla de estearilamina etoxilada y estearato de cinc, o KEMAMINE AS 990/3, una mezcla de estearilamina etoxilada, estearato de cinc y 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnato de octadecilo.

Otros aditivos de continuidad adicionales útiles en las realizaciones descritas en esta memoria son bien conocidos para los expertos en la técnica. Independientemente de qué aditivos de continuidad adicionales se utilicen, se debe tener cuidado en la selección de un aditivo de continuidad adicional adecuado, para evitar la introducción de venenos en el reactor. Además, en realizaciones seleccionadas, debería utilizarse la cantidad más pequeña de los aditivos de continuidad adicionales necesaria para poner la carga estática en alineación con el intervalo deseado.

Los aditivos de continuidad adicionales se pueden añadir al reactor como una combinación de dos o más de los aditivos de continuidad adicionales anteriormente mencionados, o una combinación de un aditivo de continuidad adicional y la sal carboxilato de metal extraída. El o los aditivos de continuidad adicionales se pueden introducir en el reactor en forma de una disolución o una suspensión, tal como una suspensión con un aceite mineral, y se pueden introducir en el reactor como una corriente de alimentación individual o se puede combinar con otras alimentaciones antes de la adición al reactor. Por ejemplo, el aditivo de continuidad adicional se puede combinar con el catalizador o la suspensión de catalizador antes de alimentar la mezcla combinada de catalizador-agente de control estático al reactor.

En algunas realizaciones, los aditivos de continuidad adicionales se pueden añadir al reactor en una cantidad que varía de 0,05 a 200 ppm en peso, o de 2 a 100 ppm en peso, o de 2 a 50 ppm en peso, basado en la tasa de producción de polímero. En algunas realizaciones, los aditivos de continuidad adicionales se pueden añadir al reactor en una cantidad de 2 ppm en peso o mayor, basado en la tasa de producción de polímero.

Composición catalítica

El método para preparar la composición catalítica supone generalmente poner en contacto el compuesto catalítico con la sal carboxilato de metal que está esencialmente exenta de ácidos carboxílicos. Se entiende que poner en contacto también se puede referir a combinar, juntar, mezclar, o similar.

En una realización, la sal carboxilato de metal está presente en la composición catalítica en una cantidad de 0,1 a 20 % en peso. Dentro de este intervalo, la sal carboxilato de metal está presente en la composición catalítica preferiblemente en una cantidad mayor que o igual a 0,5 %, o 1 %, o 2 %, o 3 %, o 4 %, o 5 %, o 6 %, o 7 %, u 8 %, o 9 %, o 10 %, basado en el peso total de la composición catalítica. También dentro de este intervalo, la sal carboxilato de metal está presente en la composición catalítica preferiblemente en una cantidad menor que o igual a 25 %, o 20 %, o 15 %, o 10 %, basado en el peso total de la composición catalítica. La sal carboxilato de metal puede estar presente en la composición catalítica en una cantidad en el intervalo que comprende cualquier límite superior y cualquier límite inferior descrito anteriormente.

En una realización, un catalizador metaloceno, opcionalmente con otro catalizador, se combina, se pone en contacto, se junta, y/o se mezcla con la sal carboxilato de metal. Uno o ambos catalizadores pueden estar soportados. En otra realización, las etapas del método incluyen la formación de un catalizador, tal como la formación de un catalizador soportado, y la puesta en contacto del catalizador con la sal carboxilato de metal. En una realización ilustrativa, la composición catalítica puede comprender un catalizador, un activador o co-catalizador, y un soporte.

Un experto en la técnica se dará cuenta que, dependiendo del sistema catalítico y la sal carboxilato de metal y/u otros compuestos aditivos utilizados, se requerirían determinadas condiciones de temperatura y presión para impedir, por ejemplo, una pérdida en la actividad del sistema catalítico.

En una realización, un aditivo de continuidad se introduce directamente en el reactor de forma independiente a la composición catalítica de la invención. En una realización, el aditivo de continuidad comprende la presente sal carboxilato de metal que está esencialmente exenta de ácidos carboxílicos.

En una realización alternativa, la introducción del aditivo de continuidad directamente en el reactor en presencia de un sistema catalítico soportado puede variar en función de una o más de las condiciones, temperatura y presión, del tipo de aparato de mezclamiento, de las cantidades de los componentes a combinar, e incluso del mecanismo para introducir la combinación de catalizador/aditivos de continuidad en el reactor.

En una clase de realizaciones, las relaciones de cantidad de aditivo de continuidad con respecto a la cantidad de polímero producido en el reactor en cualquier momento pueden ser entre 0,5 ppm y 1.000 ppm, y entre 1 ppm y 400 ppm en otra realización, y entre 5 ppm y 50 ppm.

Se entienden las técnicas y los equipos contemplados para usar en el método de la invención. Las técnicas de mezclamiento o puesta en contacto pueden incluir cualquier medio de mezclamiento mecánico, por ejemplo, mediante

sacudidas, agitación, volteo, y rodadura. Otra técnica contemplada incluye el uso de fluidización, por ejemplo, en un recipiente reactor de lecho fluido en donde los gases en circulación proporcionan la puesta en contacto.

5 En una realización, un catalizador metaloceno soportado se une por volteo con una sal carboxilato de metal durante un período de tiempo de manera que una parte sustancial del catalizador soportado se mezcle y/o se ponga en contacto sustancialmente con la sal carboxilato de metal. La sal carboxilato de metal también se puede pre-mezclar con un co-catalizador o activador tal como un compuesto organometálico tal como MAO o MMAO, antes de introducir en el reactor.

10 En otra realización, el sistema catalítico está soportado, preferiblemente el sistema catalítico soportado está sustancialmente seco, preconformado y/o fluye libremente. En una realización, el sistema catalítico soportado preconformado se pone en contacto con la sal carboxilato de metal. La sal carboxilato de metal puede estar en disolución, emulsión o suspensión. También puede estar en una forma sólida tal como polvo que fluye libremente. En otra realización, la sal carboxilato de metal se pone en contacto con un sistema catalítico soportado, por ejemplo, un sistema catalítico de metaloceno soportado, en un mezclador rotatorio bajo una atmósfera de nitrógeno, lo más preferiblemente el mezclador es un mezclador de tambor, o en un procedimiento de mezclamiento en lecho fluidizado.

15 En otra realización ilustrativa, un catalizador metaloceno se pone en contacto con un soporte para formar un compuesto catalítico soportado. En esta realización, un activador para el compuesto catalítico se pone en contacto con un soporte separado para formar un activador soportado. Se contempla en esta realización particular que una sal carboxilato de metal se mezcla luego con el compuesto catalítico soportado o el activador soportado, en cualquier orden, se mezcla por separado, se mezcla de forma simultánea o se mezcla con sólo un catalizador soportado, o
20 preferiblemente el activador soportado antes de mezclar el catalizador y el activador soportado por separado.

La relación en moles del metal del componente activador con respecto al metal del compuesto catalítico de metaloceno está en el intervalo de entre 0,3:1 y 10.000:1, preferiblemente de 100:1 a 5.000:1, y lo más preferiblemente de 50:1 a 200:1.

25 En una realización, se proporciona también un método de co-inyección de un catalizador no soportado y un aditivo de continuidad en el reactor. En una realización, el catalizador no está soportado, por ejemplo, en una forma líquida tal como se describe en las patentes de EE.UU. n^{os} 5.317.036 y 5.693.727 y en la solicitud de patente europea publicada EP-A-0 593 083. El catalizador en forma líquida se puede alimentar con un aditivo de continuidad a un reactor utilizando los métodos de inyección descritos, por ejemplo, en el documento de patente WO 97/46599.

30 En una realización, 20 g de la composición de catalizador fluyen a través de un embudo en menos de 45 segundos a una temperatura de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 50 °C, en donde el embudo es un embudo de vidrio que tiene una boca cónica con un ángulo de apertura de 60 grados, un orificio de 7 mm de diámetro en la parte inferior del embudo, y el embudo no tiene un vástago. En otra realización, 20 g de la composición de catalizador fluyen a través de un embudo en menos de 10 segundos a una temperatura de aproximadamente 25 °C a aproximadamente
35 50 °C, en donde el embudo es un embudo de vidrio que tiene una boca cónica con un ángulo de apertura de 60 grados, un orificio de 10 mm de diámetro en la parte inferior del embudo, y el embudo no tiene un vástago. Aún en otra realización, 20 g de la composición de catalizador fluyen a través de un embudo en menos de 5 segundos a una temperatura de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 50 °C, en donde el embudo es un embudo de vidrio que tiene una boca cónica con un ángulo de apertura de 60 grados, un orificio de 12 mm de diámetro en la parte inferior del embudo, y el embudo no tiene un vástago.

40 **Procedimientos de polimerización**

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

45 Los catalizadores y sistemas catalíticos de la invención descritos anteriormente son adecuados para usar en cualquier procedimiento de prepolimerización y/o polimerización en un amplio intervalo de temperaturas y presiones. Las temperaturas pueden estar en el intervalo de -60 °C a 280 °C, preferiblemente de 50 °C a 200 °C; y de 60 °C a 120 °C en todavía una realización más particular, y de 70 °C a 100 °C en aún otra realización, y de 80 °C a 95 °C en aún otra realización.

50 En una realización, el procedimiento de esta invención está destinado a un procedimiento de polimerización en disolución, a alta presión, en suspensión o en fase gaseosa 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. La invención es particularmente adecuada para 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, 1-decene o similares.

55 Otras olefinas útiles en el procedimiento de la invención incluyen monómeros etilénicamente insaturados, diolefinas que tienen de 4 a 18 átomos de carbono, dienos conjugados o no conjugados, polienos, monómeros de vinilo y olefinas cíclicas. Los monómeros útiles en la invención pueden incluir, pero no se limitan a, norborneno, norbornadieno,

isobutileno, isopreno, vinilbenzociclobutano, estirenos, estireno sustituido con alquilo, etilideno norborneno, dicitropentadieno y ciclopenteno. En una realización ilustrativa del procedimiento de la invención, se produce un copolímero de etileno, donde con etileno, un comonómero que tiene al menos una alfa-olefina que tiene de 4 a 15 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono, y lo más preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono, se polimeriza en un procedimiento en fase gaseosa. En otra realización del procedimiento de la invención, el etileno o propileno se polimeriza con al menos dos comonómeros diferentes, opcionalmente uno de los cuales puede ser un dieno, para formar un terpolímero.

En una realización, la invención se destina a un procedimiento de polimerización, particularmente un procedimiento en fase gaseosa o en fase en suspensión, para polimerizar propileno solo o con uno o más de otros monómeros que incluyen etileno, y/u otras olefinas que tienen de 4 a 12 átomos de carbono. El procedimiento de polimerización puede comprender poner en contacto etileno y opcionalmente una alfa-olefina con la composición catalítica en un reactor en condiciones de polimerización para producir el polímero o copolímero de etileno.

Los procedimientos de polimerización en fase gaseosa adecuados se describen, 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 en las solicitudes de patente europea publicadas EP-A-0 794 200, EP-A-0 802 202, EP-A-2 0 891 990 y EP-B-634 421.

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

Un método de polimerización de la invención es referido como una polimerización en forma de partículas, o un procedimiento en suspensión en el que la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la que el polímero pasa a disolución. Dicho método es bien conocido en la técnica, y se describe, por ejemplo, en la patente de EE.UU. n^o 3.248.179. Otros procedimientos en suspensión incluyen los que emplean un reactor de bucle y los que utilizan una pluralidad de reactores agitados en serie, paralelos o combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitativos de procedimientos en suspensión incluyen los procedimientos en bucle continuo o de depósito agitado. También, otros ejemplos de procedimientos en suspensión se describen en la patente de EE.UU. n^o 4.613.484. Los ejemplos de procedimientos en disolución se describen en las patentes de EE.UU. n^{os} 4.271.060, 5.001.205, 5.236.998 y 5.589.555.

35 Ejemplos

Se ha de entender que, si bien la invención se ha descrito junto con las realizaciones específicas de la misma, la descripción anterior pretende ilustrar y no limitar el alcance de la invención. Otros aspectos, ventajas y modificaciones resultarán evidentes para los expertos en la técnica a la que pertenece la invención.

Por lo tanto, se exponen los siguientes ejemplos a fin de proporcionar a los expertos en la técnica una divulgación y descripción completas de cómo preparar y utilizar los compuestos de la invención, y no pretenden limitar el alcance de lo que los autores de la invención consideran como su invención.

Sal de carboxilato de metal comparativa

La sal carboxilato de metal comparativa fue una muestra de Diestearato de Aluminio 22 comercialmente disponible (identificada en esta memoria como AlSt2, de Chemtura Corporation, Memphis, TN). El AlSt2 tenía un contenido de cenizas de 11~12 % en peso, un contenido de humedad de ~ 0,5 % en peso, y un contenido de ácido graso libre de 3~4 % en peso.

Sal de carboxilato de metal extraída

La sal carboxilato de metal extraída se preparó mediante extracción con acetona. En la extracción, se extrajo una cantidad conocida de AlSt2, combinando el AlSt2 con acetona con agitación. La disolución resultante se filtró luego usando un filtro Nutsche para retirar la mayoría del disolvente. El AlSt2 filtrado se lavó luego con acetona de nueva aportación hasta que el líquido de lavado se despojó esencialmente de ácidos carboxílicos residuales, como se define en la presente memoria. El diestearato de aluminio extraído (AlSt2-E) se secó y se pesó para determinar la cantidad de material eliminado mediante la extracción. Además, se midieron las densidades aparentes asentada o no asentada del AlSt2-E. Los resultados se resumen en la siguiente Tabla 1.

En los ejemplos comparativos 18-30 en la Tabla 1, las extracciones, que incluían las etapas de combinar el AlSt2 con acetona y el lavado, se realizaron a diversas temperaturas que generalmente fueron inferiores a 30 °C. Además, las

temperaturas no se controlaron y variaron en hasta 15 °C o más entre experimentos. En los ejemplos de la invención 1-4, las extracciones, que incluían tanto la combinación del AlSt2 con acetona como el lavado, se realizaron a una temperatura controlada de 30 °C.

- 5 Como indican los ejemplos en la Tabla 1, el AlSt2-E extraído a una temperatura controlada de 30 °C tuvo cantidades de ácido graso residual más bajas y densidades aparentes más consistentes. Estas mejoras potencian la fluidez de la sal carboxilato de metal y permiten que la composición catalítica correspondiente fluya más fácilmente a temperaturas de funcionamiento elevadas.

Tabla 1- extracción con acetona de estearato de aluminio

Muestras	Ácido graso residual, % en peso	Densidad aparente no asentada, g/cm ³	Densidad aparente asentada, g/cm ³
Ejemplo comparativo 1	0,2	0,27	0,34
Ejemplo comparativo 2	0,1	0,26	0,37
Ejemplo comparativo 3	0,2	0,25	0,34
Ejemplo comparativo 4	0,8	0,36	0,47
Ejemplo comparativo 5	0,5	0,34	0,43
Ejemplo comparativo 6	0,6	0,31	0,38
Ejemplo comparativo 7	0,7	0,32	0,39
Ejemplo comparativo 8	0,4	0,27	0,32
Ejemplo comparativo 9	0,4	0,30	0,38
Ejemplo comparativo 10	0,5	0,41	0,51
Ejemplo comparativo 11	0,7	0,39	0,46
Ejemplo comparativo 12	0,7	-	0,41
Ejemplo comparativo 13	1,2	-	0,68
Ejemplo 1	0,2	0,24	0,30
Ejemplo 2	0,3	0,26	0,30
Ejemplo 3	0,2	0,24	0,30
Ejemplo 4	0,2	0,23	0,28

10 Mediciones

La densidad aparente no asentada se midió vertiendo la composición catalítica soportada a través de un embudo de 10 mm de diámetro en un cilindro de volumen fijo de 10 cm³. La densidad aparente no asentada se midió como el peso del material, después de retirar el exceso del montón por encima del borde del cilindro, dividido por 10 cm³ para dar un valor en g/cm³.

- 15 La densidad aparente asentada se refiere a la densidad a volumen constante. La densidad aparente asentada se midió vertiendo la composición catalítica soportada a través de un embudo de 10 mm de diámetro en un cilindro de volumen fijo de 10 cm³. El cilindro se golpeó sobre una superficie, p. ej., en el orden de decenas a centenas de veces, para compactar la muestra para formar un volumen constante. La densidad aparente asentada se mide como el peso del material, después de retirar el exceso del montón por encima del borde del cilindro y golpearlo hasta un volumen constante, dividido por 10 cm³ para dar un valor en g/cm³.

20 Todas las manipulaciones para determinar tanto la densidad aparente asentada como la no asentada se llevaron a

ES 2 768 180 T3

cabo dentro de una caja con guantes bajo una atmósfera de nitrógeno.

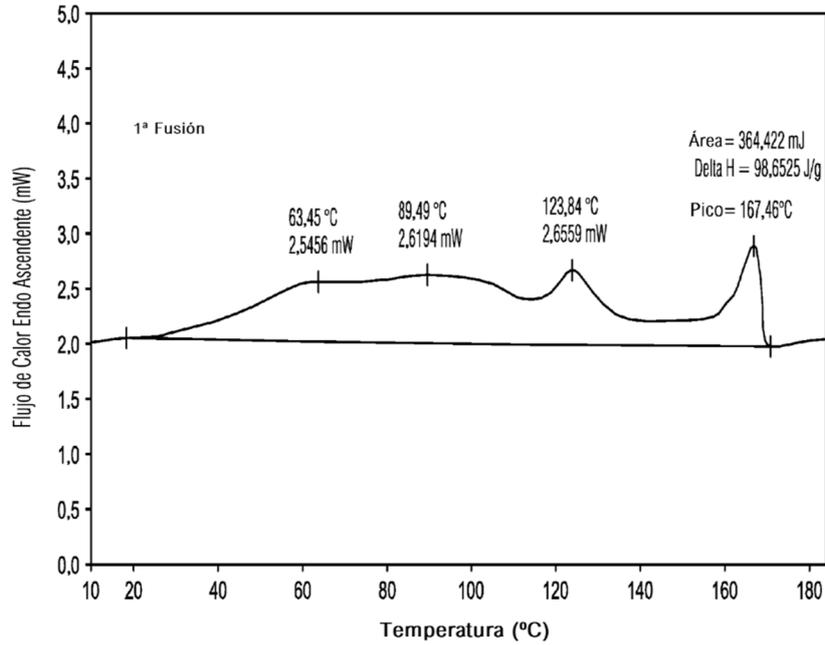
Las medidas de DSC mostradas en las figuras 1 - 4 se realizaron en un sistema de análisis térmico Perkin Elmer System 7 de acuerdo con la norma ASTM D 3418. Por ejemplo, los datos indicados son T_{max} de los primeros datos de fusión (T_{max} primera fusión) y T_{max} de los segundos datos de fusión (T_{max} segunda fusión), respectivamente. Para obtener la primera fusión T_{max} , se calentó una muestra de gránulos del reactor a una velocidad programada de 10 °C/min a una temperatura superior a su intervalo de fusión. Específicamente, las muestras 1) se mantuvieron durante 10 minutos a -20 °C; 2) se calentaron a una temperatura de -20 °C a 200 °C a 10 °C/min; 3) se mantuvieron durante 10 minutos a 200 °C. Para obtener la segunda fusión T_{max} , se calentó la muestra a una velocidad programada de 10 °C/min hasta una temperatura superior a su intervalo de fusión como se describió anteriormente, se enfrió a una velocidad programada de 10 °C/min hasta una temperatura inferior a su intervalo de cristalización (-20 °C), se mantuvo a esta baja temperatura durante 10 minutos y se recalentó hasta 200 °C a una velocidad programada de 10 °C/min.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir una composición catalítica, que comprende:
- 5 a. combinar, a una temperatura controlada de 30 °C o más, una sal de carboxilato de metal con un primer disolvente orgánico que tiene una constante dieléctrica a 25 °C mayor que, o igual a, 3,0, en donde el primer disolvente orgánico no comprende metanol;
- extraer ácidos carboxílicos libres a la temperatura controlada;
- lavar la sal arboxilato de metal a la temperatura controlada con un segundo disolvente orgánico que tiene una constante dieléctrica a 25 °C mayor que, o igual a, 3,0, en donde el segundo disolvente orgánico no comprende metanol;
- 10 b. secar la sal carboxilato de metal extraída;
- c. combinar la sal carboxilato de metal extraída seca con un catalizador, en donde la sal carboxilato de metal extraída está esencialmente exenta de ácidos carboxílicos, según lo determinado por calorimetría diferencial de barrido, de modo que la sal carboxilato de metal extraída no presenta picos de fusión que son menores que, o iguales a, 75 °C.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el primer disolvente orgánico es el mismo que el segundo disolvente orgánico.
3. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el procedimiento comprende además filtrar, mediante el uso de un embudo, disolvente orgánico de la sal carboxilato de metal antes o después de la etapa de lavado de la sal carboxilato de metal en la etapa a.
4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la temperatura controlada es de 30 °C a 90 °C.
5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los disolventes orgánicos se seleccionan del grupo que consiste en etanol, propanol, isopropanol, butanol, acetona, metil-etil cetona, acetato de metilo, acetato de etilo, propionato de metilo, butirato de metilo, dimetiléter, dietiléter, 1,4-dioxano, tetrahidrofurano, cloroforno, diclorometano, acetonitrilo, dimetilsulfóxido, y combinaciones de los mismos.
- 25 6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los ácidos carboxílicos están representados por la fórmula RCOOH, y en donde R es un radical hidrocarbilo que tiene de 6 a 30 átomos de carbono.
7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la sal carboxilato de metal está representada por la fórmula:
- 30
$$MQ_x(OOCR)_y$$
- en la que M es un metal del Grupo 13 de la Tabla Periódica de los Elementos;
- Q es un grupo halógeno, hidroxí, alquilo, alcoxi, ariloxi, siloxi, silano o sulfonato,
- R es un radical hidrocarbilo que tiene de 12 a 30 átomos de carbono;
- x es un número entero de 0 a 3;
- 35 y es un número entero de 1 a 4; y
- la suma de x e y es igual a la valencia del metal.
8. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la sal carboxilato de metal comprende un monoestearato de aluminio, un di-estearato de aluminio, un tri-estearato de aluminio, o una combinación de los mismos.
- 40 9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición catalítica comprende además un soporte y un activador, y en donde el catalizador es un compuesto catalítico de metaloceno que comprende un átomo de titanio, circonio o hafnio.
10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el compuesto catalítico de metaloceno se selecciona del grupo que consiste en:
- 45 (Pentametilciclopentadienilo) (Propil ciclopentadienilo) MX_2 ,
- (Tetrametilciclopentadienilo) (Propil ciclopentadienilo) MX_2 ,

- (Tetrametilciclopentadienilo) (Butil ciclopentadienilo) MX_2 ,
 $Me_2Si(Indenilo)_2 MX_2$,
 $Me_2Si(Tetrahydroindenilo)_2 MX_2$,
(n-propil ciclopentadienilo) $_2 MX_2$,
5 (n-butyl ciclopentadienilo) $_2 MX_2$,
(1-metil, 3-butyl ciclopentadienilo) $_2 MX_2$,
 $HN(CH_2CH_2N(2,4,6-Me_3Fenilo))_2 MX_2$,
 $HN(CH_2CH_2N(2,3,4,5,6-Me_5Fenilo))_2 MX_2$,
(Propil ciclopentadienilo) (Tetrametilciclopentadienilo) MX_2 ,
10 (Butil ciclopentadienilo) $_2 MX_2$,
(Propil ciclopentadienilo) $_2 MX_2$, y combinaciones de los mismos, en donde M es Zr o Hf, y X se selecciona del grupo que consiste en F, Cl, Br, I, Me, Bencilo, CH_2SiMe_3 , alquilos C_1 a C_5 y alquenos C_2 a C_5 .
11. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde la composición catalítica comprende un soporte y un activador, y en donde el catalizador es un compuesto catalítico de metaloceno
15 seleccionado del grupo que consiste en (1-metil, 3-butyl ciclopentadienilo) $_2 ZrX_2$, y combinaciones de los mismos, en donde X se selecciona del grupo que consiste en F, Cl, Br, I, y metilo.
12. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la sal carboxilato de metal está presente en la composición catalítica en una cantidad de 0,1 por ciento en peso a 20 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición catalítica.
20 13. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la combinación de la sal carboxilato de metal extraída seca con el catalizador comprende mezclado en seco.
14. Un procedimiento de polimerización para la producción de un polímero o copolímero de etileno, que comprende:
Poner en contacto el etileno y opcionalmente al menos una alfa-olefina adicional con la composición catalítica
25 producida mediante el procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-13 en un reactor en condiciones de polimerización para producir el polímero o copolímero de etileno.
15. El procedimiento de polimerización de acuerdo con la reivindicación 14, que comprende además la introducción por separado, de un aditivo de continuidad que comprende una sal carboxilato de metal, en el interior del reactor independientemente de la composición catalítica, en donde dicha sal carboxilato de metal está esencialmente exenta de ácidos carboxílicos, según lo determinado por calorimetría diferencial de barrido, de modo que la sal carboxilato de
30 metal extraída no presenta picos de fusión que son menores que, o iguales a, 75 °C.

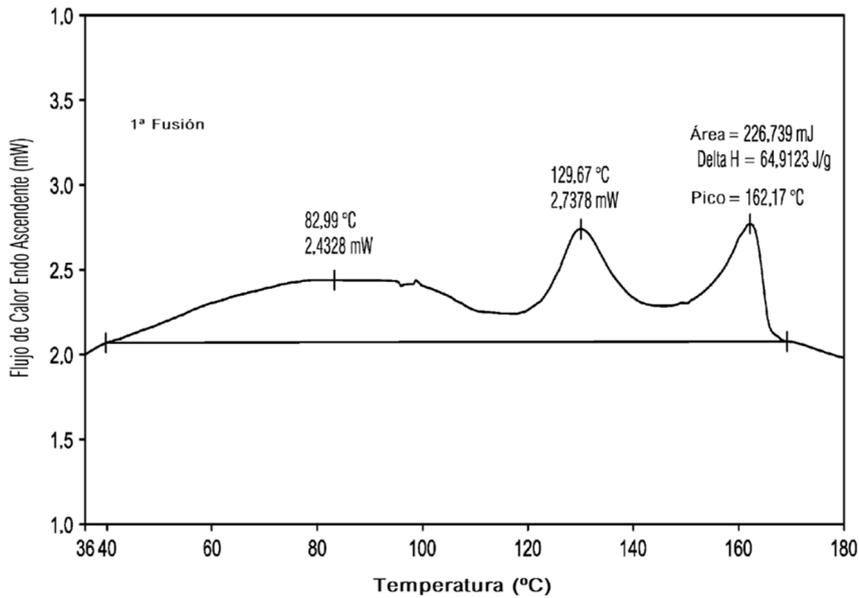
Análisis Térmico PerkinElmer



- | | |
|--|--|
| 1) Mantenido durante 15,0 min a -10,00°C | 4) Enfriado desde 200,00°C hasta -10,00°C a 10,00°C/min |
| 2) Calentado desde -10,00°C hasta 200,00°C a 10,00°C/min | 5) Mantenido durante 20,0 min a -10,00°C |
| 3) Mantenido durante 5,0 min a 200,00°C | 6) Calentado desde -10,00°C hasta 200,00°C a 10,00°C/min |

FIG. 1

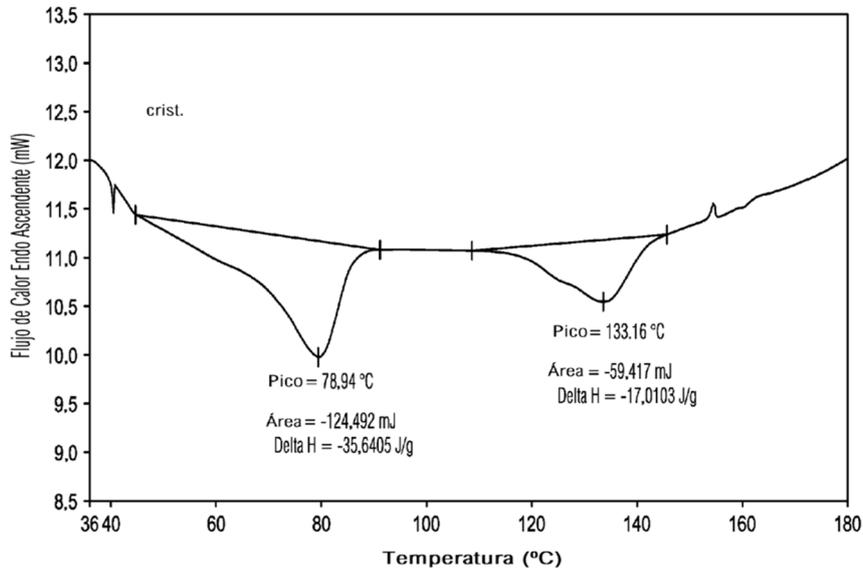
Análisis Térmico PerkinElmer



- | | |
|---|---|
| 1) Mantenido durante 10,0 min a 25,00°C | 4) Enfriado desde 200,00°C hasta 25,00°C a 10,00°C/min |
| 2) Calentado desde 25,00°C hasta 200,00°C a 10,00°C/min | 5) Mantenido durante 20,0 min a 25,00°C |
| 3) Mantenido durante 10,0 min a 200,00°C | 6) Calentado desde 25,00°C hasta 200,00°C a 10,00°C/min |

FIG. 2

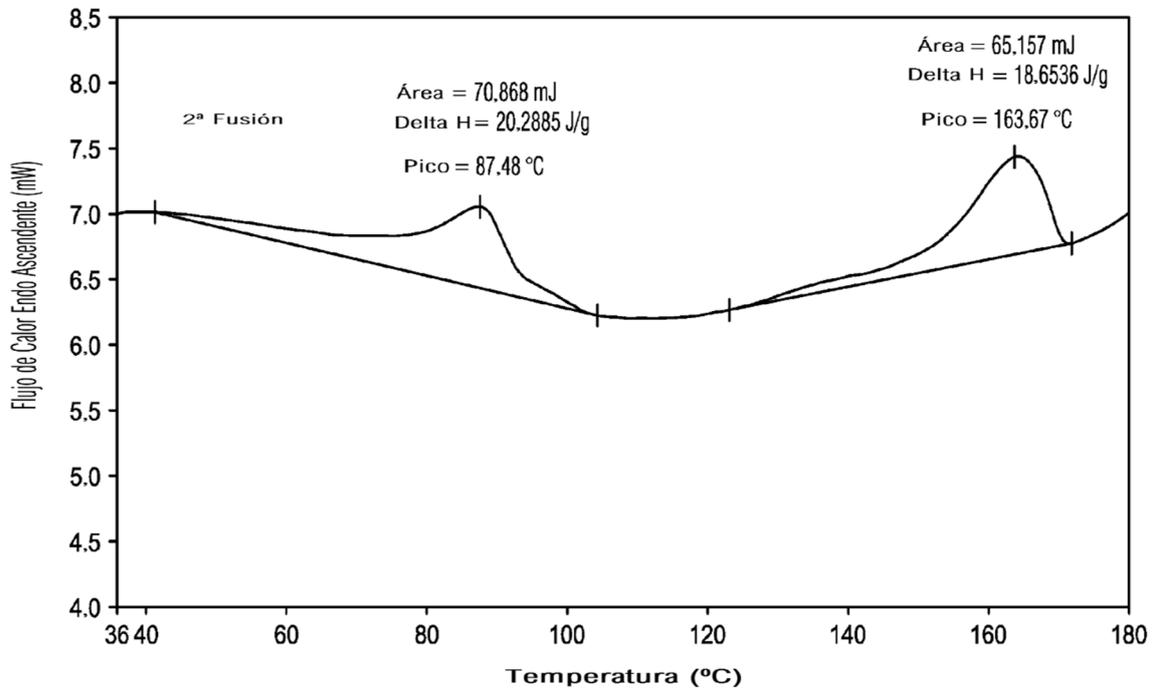
Análisis Térmico PerkinElmer



- | | |
|---|---|
| 1) Mantenido durante 10,0 min a 25,00°C | 4) Enfriado desde 200,00°C hasta 25,00°C a 10,00°C/min |
| 2) Calentado desde 25,00°C hasta 200,00°C a 10,00°C/min | 5) Mantenido durante 10,0 min a 25,00°C |
| 3) Mantenido durante 10,0 min a 200,00°C | 6) Calentado desde 25,00°C hasta 200,00°C a 10,00°C/min |

FIG. 3

Análisis Térmico PerkinElmer



- | | |
|---|---|
| 1) Mantenido durante 10,0 min a 25,00°C | 4) Enfriado desde 200,00°C hasta 25,00°C a 10,00°C/min |
| 2) Calentado desde 25,00°C hasta 200,00°C a 10,00°C/min | 5) Mantenido durante 10,0 min a 25,00°C |
| 3) Mantenido durante 10,0 min a 200,00°C | 6) Calentado desde 25,00°C hasta 200,00°C a 10,00°C/min |

FIG. 4