

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 803 653**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/16** (2006.01)

**C08F 4/6592** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.04.2016 PCT/US2016/027895**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.10.2016 WO16168700**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2016 E 16719658 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2020 EP 3283537**

54 Título: **Producción de productos de poliolefina**

30 Prioridad:

**17.04.2015 US 201562148991 P**

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

**28.01.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HARLAN, C., JEFF;  
LYNN, TIMOTHY R.;  
HUSSEIN, FATHI DAVID y  
BOLLER, TIMOTHY, M.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 803 653 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

Producción de productos de poliolefina

**Antecedentes**

5 Los copolímeros de etileno alfa-olefina (polietileno) se producen normalmente en un reactor de baja presión, utilizando, por ejemplo, procesos de solución, suspensión o polimerización en fase gaseosa. La polimerización tiene lugar en presencia de sistemas catalizadores tales como los que emplean, por ejemplo, un catalizador Ziegler-Natta, un catalizador a base de cromo, un catalizador de metalloceno o combinaciones de los mismos.

10 Se han usado varias composiciones catalizadoras que contienen un solo sitio -por ejemplo, catalizadores de metalloceno- para preparar copolímeros de polietileno, produciendo copolímeros relativamente homogéneos con buenas tasas de polimerización. A diferencia de las composiciones catalizadoras tradicionales de Ziegler-Natta, las composiciones catalizadoras de un solo sitio, como los catalizadores de metalloceno, son compuestos catalíticos en los que cada molécula de catalizador contiene uno o solo algunos sitios de polimerización. Los catalizadores de sitio único a menudo producen copolímeros de polietileno que tienen una distribución estrecha de pesos moleculares. Aunque existen catalizadores de sitio único que pueden producir distribuciones más amplias de pesos moleculares, estos catalizadores a menudo presentan un estrechamiento de la distribución de pesos moleculares (MWD) a medida que aumenta la temperatura de reacción; por ejemplo, para aumentar las tasas de producción. Además, un catalizador de sitio único a menudo incorporará un comonómero entre las moléculas del copolímero de polietileno a una tasa relativamente uniforme.

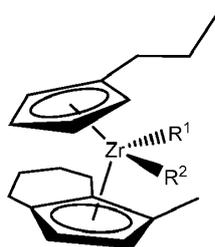
20 En general, en la técnica es conocido que la MWD de una poliolefina afectará a los diferentes atributos del producto. Los polímeros que tienen una distribución amplia de pesos moleculares pueden tener propiedades físicas mejoradas, tales como rigidez, tenacidad, procesabilidad y resistencia al agrietamiento por estrés ambiental (ESCR), entre otros.

25 Para lograr estas propiedades, los polímeros bimodales se han vuelto cada vez más importantes en la industria de las poliolefinas, ofreciendo productos de este tipo diversos fabricantes. Aunque la tecnología anterior dependía de sistemas de dos reactores para generar tal material, los avances en el diseño de catalizadores y la tecnología de soporte han permitido el desarrollo de sistemas catalizadores bimetálicos de reactor único capaces de producir polietileno bimodal de alta densidad (HDPE). Estos sistemas son atractivos desde la perspectiva tanto del coste como de la facilidad de uso.

30 El control de estas propiedades se obtiene en su mayor parte mediante la elección del sistema catalizador. Por lo tanto, el diseño del catalizador es importante para producir polímeros que sean atractivos desde un punto de vista comercial. Debido a las propiedades físicas mejoradas de los polímeros con las distribuciones moleculares amplias necesarias para productos comercialmente deseables, existe la necesidad de técnicas controladas para formar copolímeros de polietileno que tengan una distribución amplia de pesos moleculares.

**Compendio**

35 Un sistema catalizador de polimerización y un método para usar el sistema catalizador de polimerización. El sistema catalizador de polimerización tiene un catalizador no de metalloceno y un catalizador de metalloceno. El catalizador de metalloceno tiene la fórmula:



en donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno, independientemente, fenilo, metilo, cloro, flúor o un grupo hidrocarbilo.

**Breve descripción de los dibujos**

40 La Figura 1 es una representación representativa de la distribución de pesos moleculares de la poliolefina polimerizada con un sistema de dos catalizadores que incluye un catalizador de metalloceno y un catalizador no de metalloceno, según las realizaciones descritas en la presente memoria.

La Figura 2 es un esquema de un sistema de reactor de fase gaseosa, que muestra la adición de al menos dos catalizadores, al menos uno de los cuales se agrega como catalizador de compensación.

### Descripción detallada

En realizaciones, se han descubierto nuevos catalizadores de metalloceno que pueden reemplazar a los catalizadores de metalloceno existentes como el componente de bajo peso molecular para resinas de polietileno bimodal. Estos nuevos catalizadores de metalloceno son descritos a continuación y, en ciertos ejemplos, ofrecen hasta el doble de productividad que los catalizadores de metalloceno existentes en condiciones de polimerización de polietileno de alta densidad (HDPE). Los tales pueden reducir los costes de los sistemas catalizadores. En cuanto a las propiedades de la resina de HDPE para aplicaciones de tuberías, por ejemplo, los nuevos catalizadores de metalloceno dieron propiedades de HDPE similares en comparación con un catalizador de metalloceno de referencia, pero con el HDPE con una distribución ligeramente más amplia de pesos moleculares (MWD), que incluye resina adicional de menor peso molecular. Las condiciones del proceso de polimerización se pueden ajustar para abordar esta cadena relativamente pequeña de bajo peso molecular.

En general, las presentes técnicas están dirigidas a nuevos catalizadores de metalloceno que mejoran la economía de la polimerización y dan propiedades deseables del polímero. Por ejemplo, los catalizadores de metalloceno que se muestran como las estructuras (V) y (VI) a continuación, cuando se emplean en la polimerización de un monómero de olefina en un polímero de poliolefina pueden proporcionar una mayor productividad del catalizador y un consumo reducido de activadores, a la vez que mantienen las propiedades deseables de la poliolefina producida. En ciertas realizaciones, estos catalizadores de metalloceno representados por las estructuras (V) y (VI), y estructuras similares, pueden emplearse en un sistema de múltiples catalizadores como un catalizador que promueve la formación de la porción del polímero de bajo peso molecular. En otras palabras, estos presentes catalizadores pueden ser etiquetados como un componente o contribuyente de bajo peso molecular en el sistema de múltiples catalizadores en el sentido de su aportación de bajo peso molecular al polímero.

Además, aunque la exposición de este documento pueda centrarse en múltiples catalizadores en un soporte de catalizador y en su introducción en un reactor de polimerización, los presentes catalizadores pueden aplicarse en diversas configuraciones. Por ejemplo, los catalizadores pueden ser aplicados por separado en un sistema de polimerización de reactor único o de reactor múltiple. Los catalizadores múltiples pueden aplicarse en un soporte común a un reactor dado, aplicarse a través de diferentes soportes y/o utilizarse en sistemas de reactor que tienen un solo reactor de polimerización o más de un reactor de polimerización, etcétera. La exposición se dirige ahora a realizaciones relacionadas con catalizadores múltiples -por ejemplo, uno no de metalloceno y uno o varios de metalloceno-, impregnados en un soporte de catalizador, o más generalmente compuestos catalíticos múltiples combinados en las mismas partículas de catalizadores, etcétera, para la polimerización de monómeros formando un polímero.

Se puede usar un soporte de catalizador impregnado con múltiples catalizadores para formar materiales poliméricos con un equilibrio mejorado de propiedades, tales como rigidez, tenacidad, procesabilidad y resistencia al agrietamiento por estrés ambiental. Tal equilibrio de propiedades se puede lograr, por ejemplo, controlando las cantidades y tipos de catalizadores presentes en el soporte. La selección de los catalizadores y las proporciones pueden ajustar la distribución combinada de pesos moleculares (MWD) del polímero producido. La MWD se puede controlar combinando catalizadores que dan el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) y las distribuciones individuales de pesos moleculares del polímero producido deseados. Por ejemplo, la MWD típica para polímeros de metalloceno lineales es de 2,5 a 3,5. Los estudios de mezclas indican que sería deseable ampliar esta distribución mediante el empleo de mezclas de catalizadores cada uno de los cuales proporcione diferentes pesos moleculares promedio. La proporción de  $M_w$  para un componente de bajo peso molecular y un componente de alto peso molecular estaría entre 1:1 y 1:10, o aproximadamente 1:2 y 1:5.

Nuevamente, cuando un soporte está impregnado con múltiples catalizadores, se pueden lograr nuevos materiales poliméricos con un equilibrio mejorado de rigidez, tenacidad y procesabilidad, por ejemplo, controlando las cantidades y los tipos de catalizadores presentes en el soporte. Como se describe en las realizaciones en el presente documento, la selección apropiada de los catalizadores y las proporciones puede usarse para ajustar la MWD, la distribución de ramificación de cadenas cortas (SCBD) y la distribución de ramificación de cadenas largas (LCBD) del polímero; por ejemplo, para proporcionar un polímero con una amplia distribución de composición ortogonal (BOCD). Las MWD, SCBD y LCBD se controlarían combinando catalizadores con el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) apropiado, la incorporación de comonómeros y la formación de ramificaciones de cadena larga (LCB) en las condiciones de la polimerización.

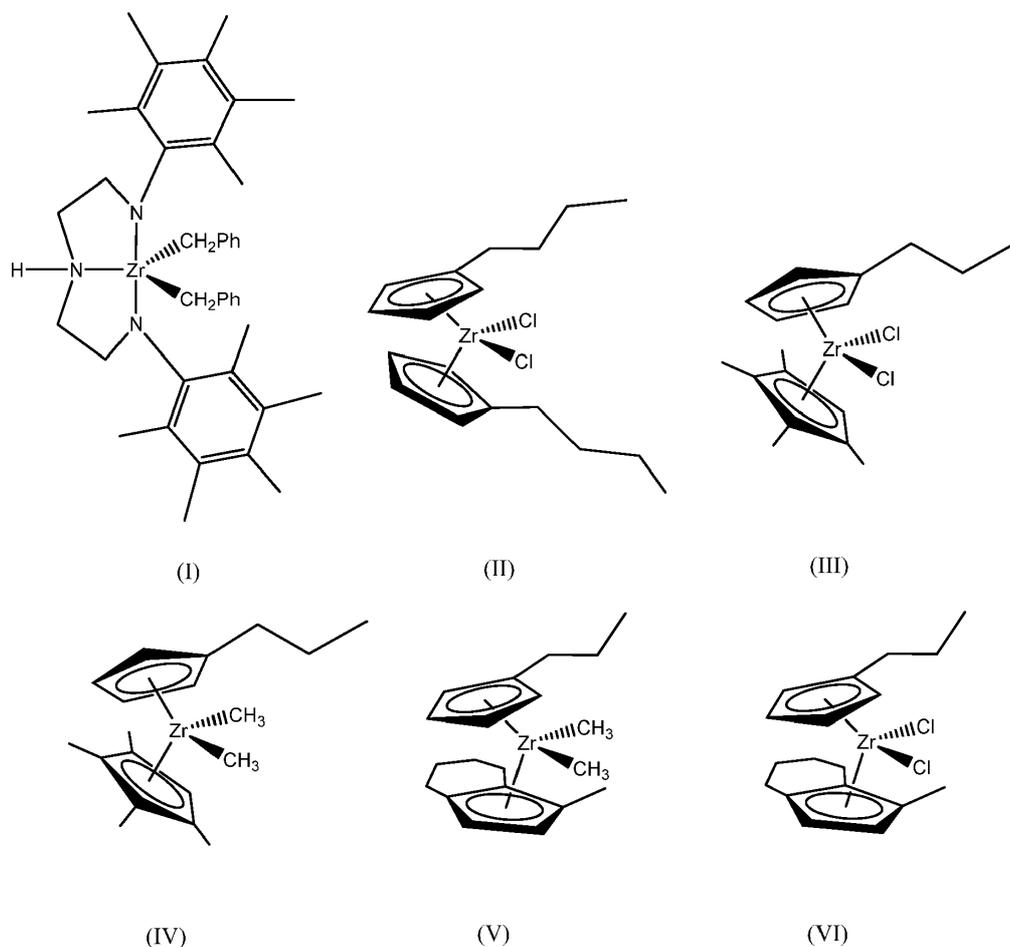
El empleo de múltiples precatalizadores que estén soportados conjuntamente en un solo soporte mezclado con un activador, como un metilaluminóxano de sílice (SMAO), puede proporcionar una ventaja de coste al crear el producto en un reactor en lugar de en múltiples reactores. Además, el uso de un solo soporte también facilita la mezcla íntima de los polímeros y ofrece una operatividad mejorada en relación con la preparación de una mezcla de polímeros de  $M_w$  y densidad diferentes independientemente de múltiples catalizadores en un solo reactor. Como se usa en el presente documento, un precatalizador es un compuesto catalizador antes de la exposición al activador.

La densidad de un copolímero de polietileno proporciona una indicación de la incorporación de comonómero en un polímero, indicando las densidades más bajas una mayor incorporación. La diferencia en las densidades del componente de bajo peso molecular (LMW) y del componente de alto peso molecular (HMW) puede ser superior a

aproximadamente 0,02, o superior a aproximadamente 0,04, teniendo el componente HMW una densidad menor que el componente LMW. Estos factores pueden ajustarse controlando la MWD y la SCBD, que, a su vez, pueden ajustarse cambiando la cantidad relativa de los dos precatalizadores en el soporte. Esto puede ajustarse durante la formación de los precatalizadores, por ejemplo, soportando dos catalizadores en un solo soporte. En algunas realizaciones, las cantidades relativas de los precatalizadores se pueden ajustar añadiendo uno de los componentes a una mezcla de catalizadores en ruta al reactor en un proceso denominado "compensación". Puede usarse la retroalimentación de los datos de las propiedades del polímero para controlar la cantidad de adición de catalizador. Es sabido que los metallocenos (MCN) se compensan bien con otros catalizadores.

Además, se pueden preparar diversos polímeros con diferentes MWD, SCBD y LCBD a partir de un número limitado de catalizadores. Para realizar esta función, los precatalizadores deben compensarse bien en los soportes del activador. Dos parámetros que benefician esto son la solubilidad en disolventes de alcanos y el soporte rápido en la suspensión de catalizador en ruta hacia el reactor. Esto favorece el uso de MCN para lograr unas MWD, SCBD y LCBD controladas. En el presente documento se describen técnicas para seleccionar catalizadores que pueden usarse para generar composiciones de peso molecular diana, incluidos los sistemas de polímeros BOCD.

La Figura 1 es un gráfico 100 de distribuciones de pesos moleculares para un sistema de dos catalizadores que incluye un catalizador de metalloceno y un catalizador no de metalloceno, según las realizaciones descritas en este documento. En el gráfico 100, el eje x 102 representa el logaritmo del peso molecular, y el eje y 104 representa la distribución de pesos moleculares; es decir, la cantidad de cada peso molecular que está presente. Cada uno de los catalizadores se puede seleccionar para aportar un componente de cierto peso molecular. Por ejemplo, puede seleccionarse un catalizador de metalloceno, como una de las estructuras (II), (III), (IV), (V) o (VI) para producir un componente 106 de bajo peso molecular. Por supuesto, se pueden seleccionar otros catalizadores de metalloceno, como se describe en el presente documento. Se puede seleccionar un catalizador no de metalloceno, como el mostrado en la estructura (I), para producir un componente 108 de mayor peso molecular. Los componentes individuales del peso molecular forman una única distribución 110 de pesos moleculares (MWD) para el polímero. La selección del catalizador particular de metalloceno puede depender de las aplicaciones deseadas aguas abajo de las resinas poliméricas formadas, como para aplicaciones de película, moldeo por soplado y aplicaciones de tuberías.



Generalmente, el sistema catalizador mixto proporciona un polímero con una mezcla de propiedades beneficiosas como resultado de la amplia distribución de pesos moleculares y la densidad de cada uno de los componentes de bajo

y alto peso molecular. La capacidad de controlar la distribución de pesos moleculares y la ramificación de cadena corta de cada componente del sistema es vital para determinar la procesabilidad y la resistencia del polímero resultante en su aportación de bajo peso molecular del polímero.

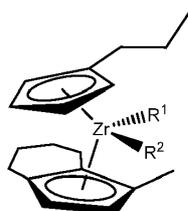
5 El empleo de múltiples precatalizadores que están soportados conjuntamente en un solo soporte mezclado con un activador, como un metilaluminoxano (MAO) o un metilaluminoxano de sílice (SMAO), puede proporcionar una ventaja de coste al crear el producto en un reactor en lugar de en múltiples reactores. Además, el uso de un solo soporte también facilita la mezcla íntima de los polímeros y ofrece una operatividad mejorada en relación con la preparación de una mezcla de polímeros de Mw y densidad diferentes independientemente de múltiples catalizadores en un solo reactor. Como se usa en el presente documento, un precatalizador es un compuesto catalizador antes de la exposición al monómero y al inicio de la reacción del catalizador. Los catalizadores pueden estar soportados conjuntamente durante una sola operación, o se pueden usar en una operación de compensación, en la que se añaden uno o más catalizadores adicionales a los catalizadores que están soportados o en forma de un particulado sólido.

15 Estos factores pueden ajustarse controlando la MWD, la cual, a su vez, puede ajustarse cambiando la cantidad relativa de la combinación de precatalizadores en el soporte. Esto puede ajustarse durante la formación de los precatalizadores; por ejemplo, soportando los tres o más catalizadores en un solo soporte. En algunas realizaciones, las cantidades relativas de los precatalizadores se pueden ajustar añadiendo uno de los componentes a una mezcla de catalizadores en ruta al reactor en un proceso denominado "compensación". Puede usarse la retroalimentación de los datos de las propiedades del polímero para controlar la cantidad de adición de catalizador. Es sabido que los metallocenos (MCN) se compensan bien con otros catalizadores.

20 Los nuevos catalizadores de metalloceno -por ejemplo, las estructuras (V) y (VI)-, en ciertas realizaciones, como un componente de bajo peso molecular (LMW), pueden ser un catalizador de compensación y pueden dar una mayor actividad, una mejor respuesta de compensación y una menor incorporación de comonómero (por ejemplo, 1-hexeno), tal como en comparación con los catalizadores de metalloceno existentes, que tienen, por ejemplo, las estructuras (II) o (III). En realizaciones, el nuevo catalizador LMW con mayor actividad y menor incorporación de comonómero reduce los costes del sistema catalizador por varias razones. En primer lugar, como debería ser evidente, la mayor actividad significa un menor consumo de catalizador. En segundo lugar, la mayor actividad del catalizador aumenta el rendimiento general del sistema al dejar más activador (por ejemplo, MAO) disponible para la activación. En tercer lugar, la menor incorporación de comonómero da más comonómero en el reactor, aumentando la actividad del componente catalizador de alto peso molecular (HMW) -por ejemplo, la estructura (I)-, disminuyendo los costes globales de catalizador y activador.

35 Los nuevos catalizadores de metalloceno -por ejemplo, las estructuras (V) y (VI) y estructuras similares- se combinan bien con catalizadores que no son de metalloceno y proporcionan una respuesta de compensación mejorada en, por ejemplo, i-pentano tanto alto como bajo; es decir, en un intervalo de concentraciones de i-pentano en el reactor. En ciertos casos con una menor carga de aluminio en el catalizador, la productividad general sigue siendo similar a la proporcionada por el catalizador de metalloceno existente (IV) y (III) con una mayor carga de aluminio. Nuevamente, las propiedades de la resina de polietileno son similares entre los catalizadores, pero con los nuevos catalizadores (V) y (VI), que dan más de una cadena de LMW. Sin embargo, en ejemplos, los datos de propiedades de la resina son, no obstante, generalmente deseables. En casos con más aluminio en la formulación, el nuevo catalizador de metalloceno emparejado con el catalizador no de metalloceno demostró (1) una productividad significativamente mayor -por ejemplo, solo alrededor de un 50% de activador MAO consumido en comparación con el consumo de MAO a través de las estructuras (IV) y (III)-, y (2) respuesta de compensación significativamente aumentada -por ejemplo, solo alrededor de un 25-30% de ajuste requerido en comparación con las estructuras (IV) o (III)-. En conclusión, para algunos ejemplos, los nuevos catalizadores de metalloceno (V) y (VI) en comparación con los catalizadores de metalloceno existentes (IV) y (III), fueron un incorporador de comonómero ligeramente más pobre, dieron una MWD ligeramente más baja o más amplia, y aumentaron productividad en aproximadamente el 50-100%. Por supuesto, estos ejemplos y estos datos de ejemplo no pretenden limitar las realizaciones de las presentes técnicas.

En resumen, ciertas realizaciones proporcionan un sistema catalizador de polimerización que tiene al menos un catalizador no de metalloceno y un catalizador de metalloceno. El catalizador de metalloceno puede tener la fórmula:



50 en donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno, independientemente, fenilo, metilo, cloro, flúor o un grupo hidrocarbilo. El catalizador no de metalloceno puede ser un compuesto catalizador que contiene un metal del Grupo 15, como se expone a continuación. Además, el catalizador no de metalloceno y el catalizador de metalloceno pueden estar soportados

conjuntamente en un solo soporte. Además, al menos una porción del catalizador de metalloceno se puede añadir como alimentación de compensación al soporte. Por último, el sistema catalizador puede incluir otro catalizador adicional no de metalloceno u otro catalizador de metalloceno, o ambos.

5 Se pueden usar diversos sistemas y componentes catalizadores para generar los polímeros y las composiciones de peso molecular divulgados. Estos se presentan en las siguientes secciones. La primera sección presenta los compuestos catalizadores que pueden usarse en las realizaciones, incluidos catalizadores de metalloceno y no de metalloceno, entre otros. La segunda sección presenta la generación de suspensiones espesas de catalizador que pueden usarse para implementar las técnicas descritas. La tercera sección presenta los soportes que pueden usarse. La cuarta sección presenta los activadores del catalizador que pueden usarse. La quinta sección presenta las soluciones de componentes catalizadores que se pueden usar para añadir catalizadores adicionales en los sistemas de compensación. Las polimerizaciones en fase gaseosa pueden usar agentes de control de la electricidad estática o de continuidad, que se analizan en la quinta sección. En la sexta sección se analiza un reactor de polimerización en fase gaseosa con un sistema de alimentación de compensación. En la sexta sección se presenta el uso de la composición catalizadora para controlar las propiedades del producto, y en la séptima sección se presenta un proceso de polimerización de ejemplo. En una octava sección se incorporan ejemplos de la implementación de los procedimientos expuestos.

### Compuestos catalizadores

#### Compuestos catalizadores de metalloceno

20 Los compuestos catalizadores de metalloceno pueden incluir compuestos "medio sándwich" y/o "sándwich completo" que tienen uno o más ligandos de Cp (ciclopentadienilo y ligandos isolobal a ciclopentadienilo) unidos a al menos un átomo de metal del Grupo 3 al Grupo 12, y uno o más grupos salientes unidos al al menos un átomo de metal. Como se usa en este documento, toda referencia a la tabla periódica de los elementos y a sus grupos es a la NUEVA NOTACIÓN publicada en HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY, decimotercera edición, John Wiley & Sons, Inc. (1997) (ahí reproducido con permiso de la IUPAC), a no ser que se haga referencia al formulario IUPAC anterior anotado con números romanos (que también aparecen en el mismo), o a no ser que se indique lo contrario.

25 Los ligandos de Cp son uno o más anillos o sistemas de anillo, al menos una parte de los cuales incluye sistemas unidos por  $\pi$ , tales como ligandos de cicloalcdienilo y análogos heterocíclicos. El o los anillos o sistemas de anillo incluyen normalmente átomos seleccionados del grupo constituido por Grupos de 13 a 16 átomos, y, en una realización de ejemplo particular, los átomos que forman los ligandos Cp se seleccionan del grupo constituido por carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, fósforo, germanio, boro, aluminio y sus combinaciones, constituyendo el carbono al menos el 50% de los miembros del anillo. En una realización de ejemplo más particular, los ligandos Cp se seleccionan del grupo constituido por ligandos de ciclopentadienilo sustituidos e insustituidos y ligandos isolobal a ciclopentadienilo, ejemplos no limitantes de los cuales incluyen ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo y otras estructuras. Otros ejemplos no limitantes de tales ligandos incluyen ciclopentadienilo, ciclopentafenantrenilo, indenilo, bencindenilo, fluorenilo, octahidrofluorenilo, ciclooctatetraenilo, ciclopentaciclododeceno, fenantrindenilo, 3,4-benzofluorenilo, 9-fenilfluorenilo, 8-H-ciclopent[a]acenaftilenilo, 7-H-dibenzofluorenilo, indeno[1,2-9]antireno, tioenindenilo, tioenofluorenilo, versiones hidrogenadas de los mismos (por ejemplo, 4,5,6,7-tetrahidroindenilo o "H4 Ind"), versiones sustituidas de los mismos (como se expone y describe con más detalle a continuación), y versiones heterocíclicas de los mismos.

35 El átomo metálico "M" del compuesto catalizador de metalloceno puede ser seleccionado, en una realización de ejemplo, del grupo constituido por los átomos de los Grupos 3 a 12 y los átomos del Grupo de lantánidos; y seleccionado del grupo constituido por los Grupos 3 a 10 átomos en una realización de ejemplo más particular; y, en una realización de ejemplo más particular, seleccionado del grupo constituido por Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir y Ni; y, en una realización de ejemplo aún más particular, seleccionado del grupo constituido por átomos de los Grupos 4, 5 y 6; y átomos de Ti, Zr, Hf en una realización de ejemplo aún más particular; y Zr en una realización de ejemplo aún más particular. El estado de oxidación del átomo metálico "M" puede variar de 0 a +7 en una realización de ejemplo; y en una realización de ejemplo más particular, puede ser +1, +2, +3, +4 o +5; y en otra realización de ejemplo más particular puede ser +2, +3 o +4. Los grupos unidos al átomo metálico "M" son tales que los compuestos descritos a continuación en las fórmulas y las estructuras son eléctricamente neutros, a no ser que se indique lo contrario. El ligando Cp forma al menos un enlace químico con el átomo metálico M para formar el "compuesto catalizador de metalloceno". Los ligandos Cp son distintos de los grupos salientes unidos al compuesto catalizador, porque no son muy susceptibles a reacciones de sustitución/abstracción.

Los uno o más compuestos catalizadores de metalloceno se pueden representar por la estructura (VII):



55 en la cual M es como se ha descrito anteriormente; cada X está unida químicamente a M; cada grupo Cp está unido químicamente a M; y n es 0 o un número entero de 1 a 4, y 1 o 2 en una realización de ejemplo particular.

Los ligandos representados por CpA y CpB en la estructura (VII) pueden ser ligandos de ciclopentadienilo o ligandos isolobal a ciclopentadienilo iguales o diferentes, cualquiera de los cuales o ambos pueden contener heteroátomos y cualquiera de los cuales o ambos pueden estar sustituidos por un grupo R. En al menos una realización específica,

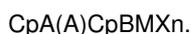
CpA y CpB se seleccionan independientemente del grupo constituido por ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo y derivados sustituidos de cada uno.

Independientemente, cada CpA y CpB de la estructura (VII) puede estar insustituido o sustituido con uno cualquiera o una combinación de grupos sustituyentes R. Ejemplos no limitantes de grupos sustituyentes R usados en la estructura (VII), así como sustituyentes de anillo en estructuras presentadas y descritas a continuación, incluyen grupos seleccionados del grupo constituido por radicales de hidrógeno, alquilos, alquenos, alquinos, cicloalquilos, arilos, acilos, aroilos, alcoxis, ariloxis, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidas, alcoxicarbonilos, ariloxicarbonilos, carbamoilos, carbamoilos alquílicos y dialquílicos, aciloxis, acilaminas, aroilaminas y combinaciones de los mismos. Ejemplos no limitantes más particulares de sustituyentes alquílicos R asociados con las estructuras (VII) a (XII) incluyen grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo, fenilo, metilfenilo y terc-butilfenilo y grupos, incluidos todos sus isómeros, como, por ejemplo, terc-butilo, isopropilo y similares. Otros posibles radicales incluyen alquilos y arilos sustituidos tales como, por ejemplo, fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, yodopropilo, bromohexilo, clorobencilo, radicales organometaloides sustituidos con hidrocarbilo, que incluyen trimetilsililo, trimetilgermilo, metildietilsililo, y similares, y radicales organometaloides sustituidos con halocarbilo, que incluyen tris(trifluorometil)sililo, metilbis(difluorometil)sililo, bromometil dimetilgermilo y similares; y radicales boro disustituidos que incluyen, por ejemplo, dimetilboro; y radicales del Grupo 15 disustituidos que incluyen dimetilamina, dimetilfosfina, difenilamina, metilfenilfosfina, así como radicales del Grupo 16 que incluyen metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, sulfuro de metilo y sulfuro de etilo. Otros grupos sustituyentes R incluyen, sin limitación, olefinas tales como sustituyentes olefínicamente insaturados que incluyen ligandos terminados en vinilo, tales como, por ejemplo, 3-butenilo, 2-propenilo, 5-hexenilo y similares. En una realización de ejemplo, al menos dos grupos R (dos grupos R adyacentes en una realización de ejemplo particular) se unen para formar una estructura de anillo que tiene de 3 a 30 átomos seleccionados del grupo constituido por carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo, silicio, germanio, aluminio, boro y combinaciones de los mismos. Además, un grupo sustituyente R tal como 1-butanilo puede formar una asociación de unión con el elemento M.

Cada grupo saliente, o X, en la estructura (VII) anterior y para las estructuras en (VIII) a (X) siguientes se selecciona independientemente del grupo constituido por: iones de halógenos, hidruros, alquilos C1 a C12, alquenos C2 a C12, arilos C6 a C12, alquilarilos C7 a C20, alcoxis C1 a C12, ariloxis C6 a C16, alquilariloxis C7 a C8, fluoroalquilos C1 a C12, fluoroarilos C6 a C12 e hidrocarburos C1 a C12 que contienen heteroátomos y derivados sustituidos de los mismos, en una realización de ejemplo más particular; hidruro, iones de halógeno, alquilos C1 a C6, alquenos C2 a C6, alquilarilos C7 a C18, alcoxis C1 a C6, ariloxis C6 a C14, alquilariloxis C7 a C16, alquilcarboxilatos C1 a C6, alquilcarboxilatos fluorados C1 a C6, arilcarboxilatos C6 a C12, alquilarilcarboxilatos C7 a C18, fluoroalquilos C1 a C6, fluoroalquenos C2 a C6 y fluoroalquilarilos C7 a C18 en una realización de ejemplo aún más particular; hidruro, cloruro, fluoruro, metilo, fenilo, fenoxi, benzoxi, tosilo, fluorometilos y fluorofenilos, en una realización de ejemplo más particular; alquilos C1 a C12, alquenos 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 y alquilarilos C1 a C12 que contienen heteroátomos, en una realización de ejemplo aún más particular; cloruro, fluoruro, alquilos C1 a C6, alquenos C2 a C6, alquilarilos C7 a C18, alquilos C1 a C6 halogenados, alquenos C2 a C6 halogenados y alquilarilos C7 a C18 halogenados, en una realización de ejemplo más particular; cloruro, metilo, etilo, propilo, fenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, fluorometilos (mono, di y trifluorometilos) y fluorofenilos (mono, di, tri, tetra y pentafluorofenilos), en una realización de ejemplo aún más particular.

Otros ejemplos no limitantes de grupos X incluyen amidas, aminas, fosfinas, éteres, carboxilatos, dienos, radicales hidrocarbonados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, radicales hidrocarbonados fluorados (por ejemplo, -C6F5 (pentafluorofenilo)), alquilcarboxilatos fluorados (por ejemplo, CF3C(O)O-), hidruros, iones de halógenos y combinaciones de los mismos. Otros ejemplos de ligandos X incluyen grupos alquilo tales como ciclobutilo, ciclohexilo, metilo, heptilo, tolilo, trifluorometilo, tetrametileno, pentametileno, metilideno, metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, bis(N-metilanilida), dimetilamida, radicales dimetilfosfuro y similares. En una realización de ejemplo, dos o más X forman parte de un anillo fusionado o sistema de anillo. En al menos una realización específica, X puede ser un grupo saliente seleccionado del grupo constituido por iones cloruro, iones bromuro, alquilos C1 a C10 y alquenos C2 a C12, carboxilatos, acetilacetatos y alcóxidos.

Los compuestos catalizadores de metaloceno incluyen los de estructura (VII) en la que CpA y CpB están unidos entre sí por al menos un grupo de puenteo, (A), de modo que la estructura está representada por la estructura (VIII):



Estos compuestos puenteados representados por la estructura (VIII) son denominados "metalocenos puenteados". Los elementos CpA, CpB, M, X y n en la estructura (VIII) son como se definieron anteriormente para la estructura (VII); donde cada ligando Cp está unido químicamente a M, y (A) está unido químicamente a cada Cp. El grupo de puenteo (A) puede incluir grupos de hidrocarburos divalentes que contienen al menos un átomo de los Grupos 13 a 16, tal como, sin limitación, al menos uno de un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, aluminio, boro, germanio, estaño y combinaciones de los mismos; donde el heteroátomo también puede ser alquilo o arilo C1 a C12 sustituido para satisfacer la valencia neutra. En al menos una realización específica, el grupo de puenteo (A) también puede incluir los grupos sustituyentes R definidos anteriormente (para la estructura (VII)), que incluyen radicales de halógenos

y hierro. En al menos una realización específica, el grupo de puenteo (A) puede estar representado por alquilenos C1 a C6, alquilenos C1 a C6 sustituidos, oxígeno, azufre, R'2C=, R'2Si=, =Si(R')2Si(R'2)=, R'2Ge= y R'P=, donde "=" representa dos enlaces químicos, R' se selecciona independientemente del grupo constituido por 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 de halógeno; y donde dos o más R' pueden unirse para formar un anillo o un sistema de anillo. En al menos una realización específica, el compuesto catalizador de metaloceno puenteado de estructura (VIII) incluye dos o más grupos de puenteo (A). En una o más realizaciones, (A) puede ser un grupo de puenteo divalente unido a CpA y CpB seleccionados del grupo constituido por hidrocarbilos divalentes C1 a C20 e hidrocarbonilos C1 a C20 que contienen heteroátomos, donde los hidrocarbonilos que contienen heteroátomos que contienen heteroátomos incluyen de uno a tres heteroátomos.

El grupo de puenteo (A) puede incluir metileno, etileno, etilideno, propilideno, isopropilideno, difenilmetileno, 1,2-dimetiletileno, 1,2-difeniletileno, 1,1,2,2-tetramiletiletieno, 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 donde el átomo de Si es sustituido por un átomo de Ge o C; así como dimetilsililo, dietilsililo, dimetilgermilo y dietilgermilo.

El grupo de puenteo (A) también puede ser cíclico, teniendo, por ejemplo, de 4 a 10 miembros de anillo; en una realización de ejemplo más particular, el grupo de puenteo (A) puede tener de 5 a 7 miembros de anillo. Los miembros del anillo pueden seleccionarse de los elementos mencionados anteriormente y, en una realización particular, pueden seleccionarse de uno o más de B, C, Si, Ge, N y O. Ejemplos no limitantes de estructuras de anillo que pueden estar presentes como resto de puenteo, o como parte del mismo, son ciclobutilideno, ciclopentilideno, ciclohexilideno, cicloheptilideno, ciclooctilideno y los anillos correspondientes donde uno o dos átomos de carbono están sustituidos por al menos uno de Si, Ge, N y O. En una o más realizaciones, uno o dos átomos de carbono pueden ser sustituidos por al menos uno de Si y Ge. La disposición de unión entre el anillo y los grupos Cp puede ser cis, trans o una combinación de las mismas.

Los grupos de puenteo cíclicos (A) pueden estar saturados o insaturados y/o pueden contener uno o más sustituyentes y/o pueden fusionarse a una o más estructuras de anillo. Si están presentes, los uno o más sustituyentes pueden seleccionarse, en al menos una realización específica, del grupo constituido por hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo, tal como metilo) y halógeno (por ejemplo, F, Cl). Los uno o más grupos Cp a los que se pueden fusionar opcionalmente los restos de puenteo cíclicos anteriores pueden estar saturados o insaturados, y se seleccionan del grupo constituido por aquellos que tienen 4 a 10, más particularmente 5, 6 o 7 miembros de anillo (seleccionados del grupo constituido por C, N, O y S en una realización de ejemplo particular), tales como, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo y fenilo. Además, estas estructuras de anillo pueden fusionarse como, por ejemplo, en el caso de un grupo naftilo. Además, estas estructuras de anillo (opcionalmente fusionadas) pueden contener uno o más sustituyentes. Ejemplos de ejemplo y no limitantes de estos sustituyentes son grupos hidrocarbilo (particularmente alquilo) y átomos de halógeno. Los ligandos CpA y CpB de estructura (VII) y (VIII) pueden ser diferentes entre sí. Los ligandos CpA y CpB de estructuras (VII) y (VIII) pueden ser los mismos. El compuesto catalizador de metaloceno puede incluir compuestos de metaloceno mono-ligando puenteados (por ejemplo, componentes catalizadores de monociclopentadienilo).

Se contempla que los componentes catalizadores de metaloceno expuestos y descritos anteriormente incluyen sus isómeros estructurales u ópticos o enantioméricos (mezcla racémica) y, en una realización de ejemplo, pueden ser un enantiómero puro. Como se usa en el presente documento, un único compuesto catalizador de metaloceno sustituido asimétricamente puenteado que tiene un isómero racémico y/o meso-isómero no constituye, por sí mismo, al menos dos componentes catalizadores de metaloceno puenteados diferentes.

La cantidad del componente de metal de transición de uno o más compuestos catalizadores de metaloceno en el sistema catalizador puede variar desde un mínimo de aproximadamente 0,2% en peso, aproximadamente 3% en peso, aproximadamente 0,5% en peso, o aproximadamente 0,7% en peso hasta un máximo de aproximadamente 1% en peso, aproximadamente 2% en peso, aproximadamente 2,5% en peso, aproximadamente 3% en peso, aproximadamente 3,5% en peso, o aproximadamente 4% en peso con respecto al peso total del sistema catalizador.

Los compuestos catalizadores de metaloceno pueden incluir cualquier combinación de cualquier realización expuesta y descrita en la presente memoria. Por ejemplo, el compuesto catalizador de metaloceno puede incluir, entre otros, bis(n-butilciclopentadienil)circonio (CH3)2, bis(n-butilciclopentadienil)circonio Cl2, bis(n-butilciclopentadienil)circonio Cl2, (n-propilciclopentadienilo, tetrametilciclopentadienil) circonio Cl2, [(pentametilfenilNCH2CH2)NH]ZrBn2, [(pentametilfenilNCH2CH2)2O]ZrBn2, o cualquier combinación de los mismos. Además de los compuestos catalizadores de metaloceno expuestos y descritos anteriormente, se pueden considerar otros compuestos catalizadores de metaloceno.

Aunque los compuestos catalizadores pueden escribirse o mostrarse con grupos salientes de metilo, cloro o fenilo unidos al metal central, puede entenderse que estos grupos pueden ser diferentes sin cambiar el catalizador involucrado. Por ejemplo, cada uno de estos ligandos puede ser independientemente un grupo bencilo (Bn), un grupo metilo (Me), un grupo cloro (Cl), un grupo flúor (F) o cualquier otro grupo, incluidos grupos orgánicos, o grupos de heteroátomos. Además, estos ligandos cambiarán durante la reacción, ya que un precatalizador se convierte en el

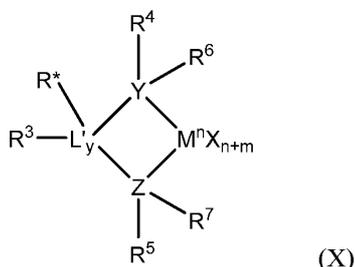
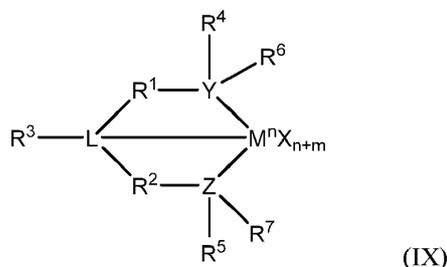
catalizador activo para la reacción.

**Compuestos catalizadores no de metaloceno y de átomos del Grupo 15**

5 El sistema catalizador puede incluir uno o más compuestos catalizadores que contienen metales del Grupo 15. Como se usa en el presente documento, estos se denominan compuestos catalizadores no de metaloceno. El compuesto que contiene metal del Grupo 15 generalmente incluye un átomo de metal de los Grupos 3 a 14, un átomo de metal de los Grupos 3 a 7, o un átomo de metal de los Grupos 4 a 6. En muchas realizaciones, el compuesto que contiene metal del Grupo 15 incluye un átomo de metal del Grupo 4 unido a al menos un grupo saliente y también unido a al menos dos átomos del Grupo 15, al menos uno de los cuales también está unido a un átomo del Grupo 15 o 16 a través de otro grupo.

10 En una o más realizaciones, al menos uno de los átomos del Grupo 15 también está unido a un átomo del Grupo 15 o 16 a través de otro grupo que puede ser un grupo hidrocarbonado C1 a C20, un grupo que contiene heteroátomos, silicio, germanio, estaño, plomo, o fósforo, en el que el átomo del Grupo 15 o 16 también puede estar unido a nada o a un hidrógeno, un grupo que contiene un átomo del Grupo 14, un halógeno o un grupo que contiene un heteroátomo, y en el que cada uno de los dos átomos del Grupo 15 también está unido a un grupo cíclico y opcionalmente puede unirse a hidrógeno, un halógeno, un heteroátomo o un grupo hidrocarbilo, o un grupo que contiene un heteroátomo.

15 Los compuestos metálicos que contienen el Grupo 15 se pueden describir más particularmente con las estructuras (IX) o (X):



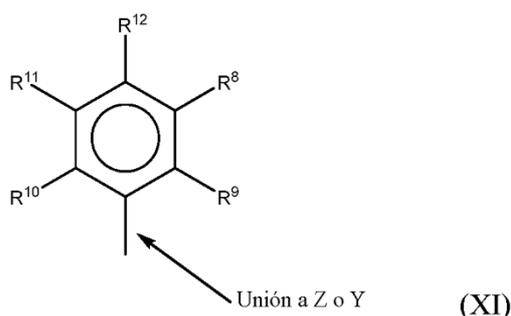
20 donde M es un metal de transición de los Grupos 3 a 12 o un metal del grupo principal del Grupo 13 o 14, un metal del Grupo 4, 5 o 6. En muchas realizaciones, M es un metal del Grupo 4, tal como circonio, titanio o hafnio. Cada X es, independientemente, un grupo saliente, como un grupo saliente aniónico. El grupo saliente puede incluir un hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, un heteroátomo, un halógeno o un alquilo; y es 0 o 1 (cuando y es 0 el grupo L' está ausente). El término "n" es el estado de oxidación de M. En diversas realizaciones, n es +3, +4 o +5. En muchas realizaciones, n es +4. El término "m" representa la carga formal del ligando YZL o YZL', y es 0, -1, -2 o -3 en diversas realizaciones. En muchas realizaciones, m es -2. L es un elemento del Grupo 15 o 16, como nitrógeno u oxígeno; L' es un elemento del Grupo 15 o 16 o un grupo que contiene el Grupo 14, como carbono, silicio o germanio. Y es un elemento del Grupo 15, como nitrógeno o fósforo. En muchas realizaciones, Y es nitrógeno. Z es un elemento del Grupo 15, como nitrógeno o fósforo. En muchas realizaciones, Z es nitrógeno. R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son, independientemente, un grupo hidrocarbonado C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo que contiene heteroátomos que tiene hasta veinte átomos de carbono, silicio, germanio, estaño, plomo o fósforo. En muchas realizaciones, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son un grupo alquilo, arilo o aralquilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, tal como un grupo alquilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub> lineal, ramificado o cíclico, o un grupo hidrocarbonado C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>, tal como la X descrita con respecto a las estructuras (VII) y (VIII) anteriores. R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> también pueden estar interconectados entre sí. R<sup>3</sup> puede estar ausente o puede ser un grupo hidrocarbonado, un hidrógeno, un halógeno, un grupo que contiene heteroátomos.

25 En muchas realizaciones, R<sup>3</sup> está ausente; por ejemplo, si L es un oxígeno, o un hidrógeno, o un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son, independientemente, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, un grupo alquilo cíclico, un grupo alquilo cíclico sustituido, un grupo aralquilo cíclico, un grupo aralquilo cíclico sustituido o un sistema de anillos múltiples, que a menudo tienen hasta 20 átomos de carbono. En muchas realizaciones, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> tienen entre 3 y 10 átomos de carbono, o son un grupo hidrocarbonado C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo arilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> o un grupo aralquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, o un grupo que contiene heteroátomos. R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> pueden estar interconectados entre sí. R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup>, independientemente, están ausentes, son hidrógeno, un grupo alquilo, halógeno, heteroátomo o un grupo hidrocarbilo, tal como un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. En muchas realizaciones, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> están ausentes. R\* puede estar ausente, o puede ser un

hidrógeno, un grupo que contiene un átomo del Grupo 14, un halógeno o un grupo que contiene un heteroátomo.

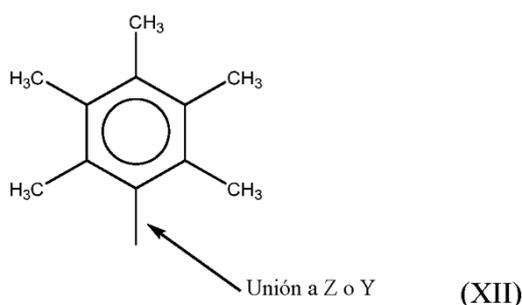
Por "carga formal del ligando YZL o YZL" se entiende la carga de todo el ligando menos el metal y los grupos salientes X. "R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> también pueden estar interconectados" significa que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden estar directamente unidos entre sí o pueden estar unidos entre sí a través de otros grupos. "R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> también pueden estar interconectados" significa que R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> pueden estar directamente unidos entre sí o pueden estar unidos entre sí a través de otros grupos. Un grupo alquilo puede ser radicales alquilo lineales, ramificados, radicales alqueno, radicales alquino, radicales cicloalquilo, radicales arilo, radicales acilo, radicales aroilo, radicales alcoxi, radicales ariloxi, radicales alquiltio, radicales dialquilamino, radicales alcoxycarbonilo, radicales ariloxycarbonilo, radicales carbamoilo, radicales carbamoilo alquílicos o dialquílicos, radicales aciloxi, radicales acilamino, radicales aroilamino, radicales alquilenos lineales, ramificados o cíclicos, o una combinación de los mismos. Se define que un grupo aralquilo es un grupo arilo sustituido.

En una o más realizaciones, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son, independientemente, un grupo representado por la siguiente estructura (XI).



Cuando R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son como la fórmula VII, R<sup>8</sup> a R<sup>12</sup> son cada uno, independientemente, hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>40</sub>, un haluro, un heteroátomo, un grupo que contiene heteroátomos que contiene hasta 40 átomos de carbono. En muchas realizaciones, R<sup>8</sup> a R<sup>12</sup> son un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> lineal o ramificado, tal como un grupo metilo, etilo, propilo o butilo. Cualquiera de los dos grupos R puede formar un grupo cíclico y/o un grupo heterocíclico. Los grupos cíclicos pueden ser aromáticos. En una realización, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> y R<sup>12</sup> son, independientemente, un grupo metilo, etilo, propilo o butilo (incluidos todos los isómeros). En otra realización, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> y R<sup>12</sup> son grupos metilo y R<sup>8</sup> y R<sup>11</sup> son hidrógeno.

En una o más realizaciones, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son ambos un grupo representado por la siguiente estructura (XII).



20 Cuando R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> siguiendo la estructura (XII), M es un metal del Grupo 4, como circonio, titanio o hafnio. En muchas realizaciones, M es circonio. Cada uno de L, Y y Z puede ser un nitrógeno. Cada uno de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> puede ser -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-. R<sup>3</sup> puede ser hidrógeno y R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> puede estar ausente. El compuesto catalizador que contiene metal del Grupo 15 puede representarse por la estructura (I) anterior. En la fórmula I, Ph representa fenilo.

#### Formas de catalizador

25 El sistema catalizador puede incluir un componente catalizador en una suspensión, que puede tener un compuesto catalizador inicial, y un componente catalizador agregado en solución que se agrega a la suspensión. Generalmente, un catalizador no de metalloceno estará soportado en la suspensión inicial, dependiendo de la solubilidad. Sin embargo, en algunas realizaciones, la suspensión del componente catalizador inicial puede no tener catalizadores, pero puede tener un activador o soporte. En este caso, se pueden añadir dos o más catalizadores en solución a la suspensión para hacer que cada uno esté soportado.

30

En las realizaciones se puede usar cualquier número de combinaciones de componentes catalizadores. Por ejemplo, la suspensión del componente catalizador puede incluir un activador y un soporte, o un activador soportado. Además,

la suspensión puede incluir un compuesto catalizador además del activador y el soporte. Como se indicó, el compuesto catalizador en la suspensión puede estar soportado.

5 La suspensión puede incluir uno o más activadores y soportes, y uno más compuestos catalizadores. Por ejemplo, la suspensión puede incluir dos o más activadores (como alumoxano y un alumoxano modificado) y un compuesto catalizador, o la suspensión puede incluir un activador soportado y más de un compuesto catalizador. En una realización, la suspensión incluye un soporte, un activador y dos compuestos catalizadores. En otra realización, la suspensión incluye un soporte, un activador y dos compuestos catalizadores diferentes, que pueden añadirse a la suspensión por separado o en combinación. La suspensión, que contiene sílice y alumoxano, se puede poner en contacto con un compuesto catalizador, dejar que reaccione, y después la suspensión se pone en contacto con otro compuesto catalizador, por ejemplo, en un sistema de acabado.

10 La relación molar de metal en el activador a metal en el compuesto catalizador en la suspensión puede ser 1000:1 a 0,5:1, 300:1 a 1:1, o 150:1 a 1:1. La suspensión puede incluir un material de soporte que puede ser cualquier material vehicular particulado inerte conocido en la técnica, que incluye, sin limitación, sílice, sílice pirógena, alúmina, arcilla, talco u otros materiales de soporte como los descritos anteriormente. En una realización, la suspensión contiene sílice y un activador, tal como metil aluminoxano ("MAO"), metil aluminoxano modificado ("MMAO"), como se describe más adelante.

15 Se pueden usar uno o más diluyentes o vehículos para facilitar la combinación de dos o más componentes del sistema catalizador en la suspensión o en la solución de catalizador de compensación. Por ejemplo, el compuesto catalizador de sitio único y el activador pueden combinarse juntos en presencia de tolueno u otra mezcla de hidrocarburos o hidrocarburos no reactivos para proporcionar la mezcla de catalizador. Además del tolueno, otros diluyentes adecuados pueden incluir, entre otros, etilbenceno, xileno, pentano, hexano, heptano, octano, otros hidrocarburos, o cualquier combinación de los mismos. El soporte, ya esté seco o mezclado con tolueno, puede ser agregado a la mezcla de catalizador o la mezcla de catalizador/activador se puede añadir al soporte.

20 El catalizador no se limita a una disposición de suspensión, ya que un sistema catalizador mixto puede hacerse sobre un soporte y secarse. El sistema catalizador seco puede ser suministrado al reactor a través de un sistema de suministro seco.

### **Soporte**

30 Como se usa en el presente documento, los términos "soporte" y "vehículo" se usan indistintamente y se refieren a cualquier material de soporte, incluido un material de soporte poroso, tal como talco, óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos. Los uno o más compuestos catalizadores de un solo sitio de la suspensión pueden ser soportados en el mismo soporte o en soportes separados junto con el activador, o el activador puede usarse en una forma no soportada, o puede depositarse en un soporte diferente de los compuestos catalizadores de un solo sitio, o cualquier combinación de los mismos. Esto puede lograrse mediante cualquier técnica comúnmente utilizada en la técnica. Existen diversos métodos adicionales en la técnica para soportar un compuesto catalizador de sitio único. Por ejemplo, el compuesto catalizador de sitio único puede contener un ligando unido al polímero. Los compuestos catalizadores de sitio único de la suspensión se pueden secar por pulverización. El soporte usado con el compuesto catalizador de sitio único puede funcionalizarse, o se selecciona al menos un sustituyente o grupo saliente.

35 El soporte puede ser o incluir uno o más óxidos inorgánicos, por ejemplo, de elementos del Grupo 2, 3, 4, 5, 13 o 14. El óxido inorgánico puede incluir, sin limitación, sílice, alúmina, titanía, circonia, boria, óxido de cinc, magnesia o cualquier combinación de los mismos. Combinaciones de ejemplos de óxidos inorgánicos pueden incluir, sin limitación, alúmina-sílice, sílice-titanía, alúmina-sílice-titanía, alúmina-circonia, alúmina-titanía y similares. El soporte puede ser o incluir sílice, alúmina o una combinación de las mismas. En una realización descrita aquí, el soporte es sílice.

40 Soportes de sílice disponibles comercialmente pueden incluir, entre otros, ES757, ES70 y ES70W disponibles de PQ Corporation. Soportes de sílice-alúmina disponibles comercialmente adecuados pueden incluir, entre otros, SIRAL® 1, SIRAL® 5, SIRAL® 10, SIRAL® 20, SIRAL® 28M, SIRAL® 30 y SIRAL® 40, disponibles de SASOL®. En general, los soportes catalizadores que comprenden geles de sílice con activadores, tales como metilaluminoxanos (MAO) se usan en los sistemas de acabado descritos, ya que estos soportes pueden funcionar mejor para cosoportar catalizadores transportados en solución. son aplicables otros soportes catalizadores.

### **Activador**

45 Como se usa en el presente documento, el término "activador" puede referirse a cualquier compuesto o combinación de compuestos, soportados o no, que pueden activar un compuesto o componente catalizador de un solo sitio, tal como creando una especie catiónica del componente catalizador. Por ejemplo, esto puede incluir la abstracción de al menos un grupo saliente (el grupo "X" en los compuestos catalizadores de sitio único descritos en la presente memoria) del centro metálico del compuesto/componente catalizador de sitio único. El activador también puede denominarse "cocatalizador".

55 Por ejemplo, el activador puede incluir un ácido de Lewis o un activador iónico no coordinante o un activador ionizante, o cualquier otro compuesto que incluya bases de Lewis, alquilos de aluminio y/o cocatalizadores de tipo convencional.

Además del metilaluminoxano ("MAO") y el metilaluminoxano modificado ("MMAO") mencionados anteriormente, los activadores de ejemplo pueden incluir, entre otros, aluminoxano o aluminoxano modificado y/o compuestos ionizantes, neutros o iónicos, como tri (n-butil) amonio tetraquis (pentafluorofenil) boro, un precursor metaloide trisperfluorofenil boro, un precursor metaloide trisperfluoronafil boro, o cualquier combinación de los mismos.

5 Los aluminoxanos pueden describirse como compuestos de aluminio oligoméricos que tienen subunidades -Al(R)-O-, donde R es un grupo alquilo. Ejemplos de aluminoxanos incluyen, sin limitación, metilaluminoxano ("MAO"), metilaluminoxano modificado ("MMAO"), etilaluminoxano, isobutilaluminoxano o una combinación de los mismos. Los aluminoxanos se pueden producir por hidrólisis del compuesto de trialquilaluminio respectivo. El MMAO puede ser  
10 producido por la hidrólisis de trimetilaluminio y un trialquilaluminio superior, como el trisobutilaluminio. Los MMAO son generalmente más solubles en disolventes alifáticos y más estables durante el almacenamiento. Hay diversos métodos para preparar aluminoxano y aluminoxanos modificados.

Como se indicó anteriormente, uno o más compuestos de organoaluminio, tales como uno o más compuestos de alquilaluminio se pueden usar junto con los aluminoxanos. Por ejemplo, especies de alquilaluminio que pueden usarse son etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y/o hidruro de diisobutilaluminio. Ejemplos de compuestos de  
15 trialquilaluminio incluyen, sin limitación, trimetilaluminio, trietilaluminio ("TEAL"), triisobutilaluminio ("TiBAI"), tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio y similares.

### Solución del componente catalizador

La solución del componente catalizador puede incluir solo un compuesto catalizador, como un metaloceno, o puede incluir un activador además del compuesto catalizador. La solución de catalizador utilizada en el proceso de  
20 compensación se puede preparar disolviendo el compuesto catalizador y los activadores opcionales en un disolvente líquido. El disolvente líquido puede ser un alcano, como un alcano C5 a C30, o un alcano C5 a C10. También se pueden usar alcanos cíclicos como el ciclohexano y compuestos aromáticos como el tolueno. Además, se puede usar aceite mineral como disolvente. La solución empleada debe ser líquida en las condiciones de suministro al reactor de polimerización, y relativamente inerte. En una realización, el líquido utilizado en la solución de compuesto catalizador es diferente del diluyente usado en la suspensión del componente catalizador. En otra realización, el líquido utilizado  
25 en la solución del compuesto catalizador es el mismo que el diluyente usado en la solución del componente catalizador.

Si la solución de catalizador incluye tanto el activador como el compuesto catalizador, la relación de metal en el activador a metal en el compuesto catalizador en la solución puede ser 1000:1 a 0,5:1, 300:1 a 1:1, o 150:1 a 1:1. En diversas realizaciones, el activador y el compuesto catalizador están presentes en la solución hasta aproximadamente  
30 90% en peso, hasta aproximadamente 50% en peso, hasta aproximadamente 20% en peso, preferiblemente hasta aproximadamente 10% en peso, hasta aproximadamente 5% en peso, a menos de 1% en peso, o entre 100 ppm y 1% en peso, con respecto al peso del disolvente y el activador o compuesto catalizador.

La solución del componente catalizador puede comprender cualquiera de los compuestos catalizadores solubles descritos en la sección del catalizador de la presente memoria. A medida que el catalizador se disuelve en la solución,  
35 es deseable una mayor solubilidad. Por consiguiente, el compuesto catalizador en la solución del componente catalizador puede incluir a menudo un metaloceno, que puede tener una solubilidad más alta que otros catalizadores.

En el proceso de polimerización, descrito a continuación, cualquiera de las soluciones que contienen componentes catalizadores descritas anteriormente se puede combinar con cualquiera de las suspensiones que contienen  
40 componentes catalizadores descritas anteriormente. Además, se puede utilizar más de una solución de componente catalizador.

### Aditivo de continuidad/Agente de control de la electricidad estática

En los procesos de producción de polietileno en fase gaseosa, puede ser deseable utilizar uno o más agentes de control de la electricidad estática para contribuir a regular los niveles de electricidad estática en el reactor. Como se  
45 usa en el presente documento, un agente de control de la electricidad estática es una composición química que, cuando se introduce en un reactor de lecho fluidizado, puede influir en la carga estática (negativa, positiva o nula) en el lecho fluidizado o excitarla. El agente específico de control de la electricidad estática utilizado puede depender de la naturaleza de la carga estática, y la elección del agente de control de la electricidad estática puede variar dependiendo del polímero que se produce y de los compuestos catalizadores de sitio único que se usan.

Se pueden emplear agentes de control tales como estearato de aluminio. El agente de control de la electricidad estática utilizado puede seleccionarse por su capacidad de recibir la carga estática en el lecho fluidizado sin afectar  
50 negativamente a la productividad. Otros agentes de control de la electricidad estática adecuados también pueden incluir diestearato de aluminio, aminas etoxiladas y composiciones antiestáticas tales como las proporcionadas por Innospec Inc. bajo el nombre comercial OCTASTAT. Por ejemplo, el OCTASTAT 2000 es una mezcla de un copolímero de polisulfona, una poliamina polimérica y ácido sulfónico soluble en aceite.

Los agentes de control mencionados anteriormente y otros agentes de control pueden emplearse solos o en combinación como agente de control. Por ejemplo, la sal metálica carboxilato puede combinarse con un agente de control que contiene amina (por ejemplo, una sal metálica carboxilato con cualquier miembro de la familia que

pertenezca a la familia de productos KEMAMINE® (disponible de Crompton Corporation) o ATMER® (disponible de ICI Americas Inc.)).

Otros aditivos de continuidad útiles que incluyen aditivos de etilenimina útiles en las realizaciones descritas en el presente documento pueden incluir polietileniminas que tienen la siguiente fórmula general:



en la que n puede ser de aproximadamente 10 a aproximadamente 10.000. Las polietileniminas pueden ser lineales, ramificadas o hiperramificadas (por ejemplo, formando estructuras poliméricas dendríticas o arborescentes). Pueden ser un homopolímero o un copolímero de etilenimina o mezclas de los mismos (en lo sucesivo denominados polietileniminas). Aunque pueden usarse como la polietilenimina polímeros lineales representados por la fórmula química  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_n-$ , también se pueden usar materiales que tienen ramas primarias, secundarias y terciarias. La polietilenimina comercial puede ser un compuesto que tiene ramificaciones del polímero de etilenimina.

10

Las polietileniminas adecuadas están disponibles comercialmente en BASF Corporation con el nombre comercial Lupasol. Estos compuestos pueden prepararse como un amplio intervalo de pesos moleculares y actividades de productos. Ejemplos de polietileniminas comerciales vendidas por BASF adecuadas para su uso en la presente invención incluyen, sin limitación, Lupasol FG y Lupasol WF.

15

Otro aditivo de continuidad útil puede incluir una mezcla de diestearato de aluminio y un compuesto de tipo amina etoxilada, por ejemplo, IRGASTAT AS-990, disponible de Huntsman (anteriormente Ciba Specialty Chemicals). La mezcla de diestearato de aluminio y compuesto de tipo amina etoxilada se puede poner en suspensión en aceite mineral; por ejemplo, Hydrobrite 380. Por ejemplo, la mezcla de diestearato de aluminio y un compuesto de tipo amina etoxilada se puede poner en suspensión en aceite mineral para tener una concentración de suspensión total que oscila de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 50% en peso o aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 40% en peso, o aproximadamente 15% en peso a aproximadamente 30% en peso. Son aplicables otros agentes de control de la electricidad estática y aditivos.

20

El o los aditivos de continuidad o el o los agentes de control de la electricidad estática pueden añadirse al reactor en una cantidad que varía de 0,05 a 200 ppm, con respecto al peso de todos los suministros al reactor, excluyendo el reciclado. En algunas realizaciones, el aditivo de continuidad se puede añadir en una cantidad que varía de 2 a 100 ppm, o en una cantidad que varía de 4 a 50 ppm.

25

### Reactor de polimerización en fase gaseosa

La Figura 2 es un esquema de un sistema 200 de reactor de fase gaseosa, que muestra la adición de al menos dos catalizadores, al menos uno de los cuales se añade como catalizador de compensación. La suspensión de componente de catalizador, preferiblemente una suspensión de aceite mineral que incluye al menos un soporte y al menos un activador, al menos un activador soportado, y compuestos catalizadores opcionales pueden colocarse en una vasija o recipiente 202 de catalizador. En una realización, el recipiente 202 de catalizador es un tanque de retención agitado diseñado para mantener la concentración de sólidos homogénea. Una solución de componente de catalizador, preparada mezclando un disolvente y al menos un compuesto catalizador y/o activador, se coloca en otro recipiente, que puede denominarse recipiente 204 de compensación. La suspensión de componente de catalizador se puede combinar en línea con la solución del componente catalizador para formar una composición catalizadora final. Se puede añadir un agente nucleante 206, como sílice, alúmina, sílice ahumada o cualquier otra materia particulada a la suspensión y/o a la solución en línea o en los recipientes 202 o 204. De manera similar, se pueden añadir activadores adicionales o compuestos catalizadores en línea. Por ejemplo, se puede introducir una segunda suspensión de catalizador que incluye un catalizador diferente desde un segundo recipiente de catalizador. Las dos suspensiones de catalizador pueden usarse como el sistema catalizador con o sin la adición de un catalizador de solución desde el recipiente de compensación.

30

35

40

La suspensión y la solución del componente catalizador se pueden mezclar en línea. Por ejemplo, la solución y la suspensión se pueden mezclar utilizando un mezclador estático 208 o un recipiente agitador (no mostrado). La mezcla de la suspensión del componente catalizador y la solución del componente catalizador debe durar lo suficientemente como para permitir que el compuesto catalizador en la solución del componente catalizador se disperse en la suspensión del componente catalizador de manera que el componente catalizador, originalmente en la solución, migre al activador soportado originalmente presente en la suspensión. La combinación forma una dispersión uniforme de compuestos catalizadores en el activador soportado que forma la composición catalizadora. El periodo de tiempo que la suspensión y la solución se ponen en contacto es normalmente de hasta aproximadamente 220 minutos, tal como de aproximadamente 1 a aproximadamente 60 minutos, de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 minutos, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 minutos.

45

50

Cuando se combinan los catalizadores, el activador y el soporte opcional o cocatalizadores adicionales, en los disolventes hidrocarbonados inmediatamente antes de un reactor de polimerización, es deseable que la combinación produzca un nuevo catalizador de polimerización en menos de 1 h, menos de 30 min, o menos de 15 min. Los tiempos más cortos son más efectivos, ya que el nuevo catalizador está listo antes de ser introducido en el reactor, lo que brinda la posibilidad de caudales más rápidos.

55

En otra realización, se añaden a la mezcla de la suspensión y la solución en línea un alquil aluminio, un alquil aluminio etoxilado, un aluminóxano, un agente antiestático o un activador de borato, tal como un alquil aluminio C1 a C15 (por ejemplo, tri-isobutil aluminio, trimetil aluminio o similares), un alquilo C1-C15 etoxilado de aluminio o metil aluminóxano, etil aluminóxano, isobutilaluminóxano, aluminóxano modificado o similares. Los alquilos, agentes antiestáticos, activadores de borato y/o aluminóxanos pueden añadirse desde un recipiente 210 de alquilo directamente a la combinación de la solución y la suspensión, o pueden añadirse a través de una corriente vehicular adicional de alcano (tal como isopentano, hexano, heptano y/o octano), por ejemplo, desde un recipiente 212 de hidrocarburo. Los alquilos adicionales, agentes antiestáticos, activadores de borato y/o aluminóxanos pueden estar presentes en hasta aproximadamente 500 ppm, en aproximadamente 1 a aproximadamente 300 ppm, en 10 a aproximadamente 300 ppm, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 ppm. Las corrientes vehiculares que pueden usarse incluyen isopentano y/o hexano, entre otros. El vehículo puede añadirse a la mezcla de la suspensión y la solución, normalmente a una velocidad de aproximadamente 0,2 a 27 kg/h (0,5 a aproximadamente 60 libras/h). Asimismo, se puede añadir en línea a la mezcla de la suspensión y a la solución un gas vehicular 214, tal como nitrógeno, argón, etano, propano y similares. Normalmente, el gas vehicular se puede añadir a una velocidad de aproximadamente 0,4 a 45 kg/h (1 a aproximadamente 100 libras/h), o de aproximadamente 5 a 23 kg/h (1 a aproximadamente 50 libras/h), o aproximadamente 0,4 a 11 kg/h (1 a aproximadamente 25 libras/h).

En otra realización, se introduce una corriente de vehículo líquido en la combinación de la solución y la suspensión que se mueve hacia abajo. La mezcla de la solución, la suspensión y la corriente del vehículo líquido pueden pasar a través de un mezclador o un tramo de tubo para mezclarse antes de ponerse en contacto con una corriente del vehículo gaseoso.

De manera similar, se puede añadir en línea a la mezcla de la suspensión y la solución un comonomero 216, tal como hexeno, otra alfa-olefina o diolefina. La mezcla de suspensión/solución se pasa luego a través de un tubo 220 de inyección a un reactor 222. En algunas realizaciones, el tubo de inyección puede pulverizar la mezcla de suspensión/solución. Se puede usar cualquier número de tamaños y configuraciones de tubos adecuados para pulverizar y/o inyectar la mezcla de suspensión/solución.

En una realización, se introduce en un tubo 228 de soporte que rodea el tubo 220 de inyección una corriente 226 de gas, tal como gas de ciclo o gas 224 de reciclaje, monómero, nitrógeno u otros materiales. Para contribuir a la formación adecuada de partículas en el reactor 222, se puede añadir directamente al reactor 222 un agente nucleante 218, tal como sílice pirógena.

Cuando se usa un catalizador de metaloceno u otro catalizador similar en el reactor de fase gaseosa, se puede añadir oxígeno o fluorobenceno al reactor 222 directamente o a la corriente 226 de gas para controlar la velocidad de polimerización. Por lo tanto, cuando se usa un catalizador de metaloceno (que es sensible al oxígeno o al fluorobenceno) en combinación con otro catalizador (que no es sensible al oxígeno) en un reactor de fase gaseosa, se puede usar oxígeno para modificar la velocidad de polimerización del metaloceno en relación con la velocidad de polimerización del otro catalizador. Un ejemplo de tal combinación de catalizadores es el dicloruro de bis (n-propil ciclopentadienil) circonio y [(2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>] 2NHZrBn<sub>2</sub>, donde Me es metilo o dicloruro de bis (indenil) circonio y [(2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>] 2NHHfBn<sub>2</sub>, donde Me es metilo. Por ejemplo, si la concentración de oxígeno en la alimentación de nitrógeno se altera de 0,1 ppm a 0,5 ppm, se producirá significativamente menos polímero del dicloruro de bis (indenil) Zr y aumenta la cantidad relativa de polímero producido a partir del [(2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>] 2NHHfBn<sub>2</sub>. La adición de agua o dióxido de carbono a los reactores de polimerización en fase gaseosa, por ejemplo, puede ser aplicable para fines similares. En una realización, la temperatura de contacto de la suspensión y la solución está en el intervalo de 0°C a aproximadamente 80°C, de aproximadamente 0°C a aproximadamente 60°C, de aproximadamente 10°C a aproximadamente 50°C, y de aproximadamente 20°C a aproximadamente 40°C.

El ejemplo anterior no es limitante, ya que se pueden incluir soluciones y soluciones espesas adicionales. Por ejemplo, una suspensión se puede combinar con dos o más soluciones que tengan los mismos o diferentes compuestos catalizadores y/o activadores. Del mismo modo, la solución puede combinarse con dos o más suspensiones, cada una de las cuales tiene soportes iguales o diferentes, y compuestos catalizadores y/o activadores iguales o diferentes. De manera similar, dos o más suspensiones combinadas con dos o más soluciones, preferiblemente en línea, donde las suspensiones comprenden cada una soportes iguales o diferentes y pueden comprender compuestos catalizadores y/o activadores iguales o diferentes y las soluciones comprenden compuestos catalizadores y/o activadores iguales o diferentes. Por ejemplo, la suspensión puede contener un activador soportado y dos compuestos catalizadores diferentes, y se combinan independientemente, en línea, con la suspensión dos soluciones, cada una con uno de los catalizadores en la suspensión.

#### Uso de la composición del catalizador para controlar las propiedades del producto

Las propiedades del polímero del producto pueden controlarse ajustando la duración, la temperatura, las concentraciones y la secuencia de la mezcla de la solución, la suspensión y cualquier material adicional opcional (agentes nucleantes, compuestos catalizadores, activadores, etc.) descritos anteriormente. La MWD, el índice de fusión, la cantidad relativa de polímero producido por cada catalizador y otras propiedades del polímero producido también se pueden cambiar manipulando los parámetros del proceso. Se puede ajustar cualquier número de parámetros del proceso, incluida la manipulación de la concentración de hidrógeno en el sistema de polimerización, el

cambio de la cantidad del primer catalizador en el sistema de polimerización, el cambio de la cantidad del segundo catalizador en el sistema de polimerización. Otros parámetros del proceso que pueden ajustarse incluyen cambiar la relación relativa del catalizador en el proceso de polimerización (y opcionalmente ajustar sus velocidades de suministro individuales para mantener una velocidad de producción de polímero estacionaria o constante). Las concentraciones de reactivos en el reactor 222 pueden ajustarse cambiando la cantidad de líquido o gas que se retira o purga del proceso, cambiando la cantidad y/o la composición de un líquido recuperado y/o de gas recuperado devueltos al proceso de polimerización, en donde el líquido recuperado o el gas recuperado pueden recuperarse del polímero descargado del proceso de polimerización. Otros parámetros de concentración que se pueden ajustar incluyen cambiar la temperatura de polimerización, cambiar la presión parcial de etileno en el proceso de polimerización, cambiar la relación de etileno a comonómero en el proceso de polimerización, cambiar la relación del activador a metal de transición en la secuencia de activación. Los parámetros dependientes del tiempo pueden ajustarse, como cambiar las velocidades de alimentación relativas de la suspensión o solución, cambiar el tiempo de mezcla, la temperatura y/o el grado de mezcla de la suspensión y la solución en línea, agregando diferentes tipos de compuestos activadores del proceso de polimerización, y añadir oxígeno o fluorobenceno u otro veneno catalizador al proceso de polimerización. Puede usarse cualquier combinación de estos ajustes para controlar las propiedades del producto polimérico final.

En una realización, la MWD del producto polimérico se mide a intervalos regulares y uno de los parámetros de proceso anteriores, tales como temperatura, velocidad de alimentación del compuesto catalizador, las relaciones de los dos o más catalizadores entre sí, la relación de comonómero a monómero, la presión parcial del monómero, y/o la concentración de hidrógeno, se alteran para llevar la composición al nivel deseado, si es necesario. La MWD puede medirse mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC); por ejemplo, cromatografía de permeación en gel (GPC), entre otras técnicas.

En una realización, una propiedad del producto polimérico se mide en línea y en respuesta se altera la relación de los catalizadores que se combinan. En una realización, la relación molar del compuesto catalizador en la suspensión del componente catalizador con respecto al compuesto catalizador en la solución del componente catalizador, después de que la suspensión y la solución se han mezclado para formar la composición catalizadora final, es 500:1 a 1:500, o 100:1 a 1:100, o 50:1 a 1:50 o 40:1 a 1:10. En otra realización, la relación molar de un compuesto catalizador del Grupo 15 en la suspensión a un compuesto catalizador de metaloceno ligando en la solución, después de que la suspensión y la solución se hayan mezclado para formar la composición catalizadora, es 500:1, 100:1, 50 :1, 10:1 o 5:1. La propiedad del producto medida puede incluir la viscosidad dinámica de cizallamiento, índice de flujo, índice de fusión, densidad, MWD, contenido de comonómero y combinaciones de los mismos. En otra realización, cuando se altera la relación de los compuestos catalizadores, se altera la velocidad de introducción de la composición catalizadora al reactor, u otros parámetros del proceso, para mantener una velocidad de producción deseada.

### Proceso de polimerización

El sistema catalizador puede usarse para polimerizar una o más olefinas para proporcionar uno o más productos poliméricos a partir de las mismas. Se puede usar cualquier proceso de polimerización adecuado, que incluye, sin limitación, procesos de polimerización a alta presión, en disolución, en suspensión y/o en fase gaseosa. En realizaciones que usan otras técnicas además de la polimerización en fase gaseosa, pueden usarse modificaciones a un sistema de adición de catalizador que son similares a las presentadas con respecto a la Fig. 2. Por ejemplo, se puede usar un sistema de compensación para suministrar el catalizador a un reactor de suspensión en bucle para la producción de copolímero de polietileno.

Los términos “polietileno” y “copolímero de polietileno” se refieren a un polímero que tiene al menos 50% en peso de unidades derivadas de etileno. En diversas realizaciones, el polietileno puede tener al menos 70% en peso de unidades derivadas de etileno, al menos 80% en peso de unidades derivadas de etileno, al menos 90% en peso de unidades derivadas de etileno, o al menos 95% en peso de unidades derivadas de etileno. Los polímeros de polietileno descritos en el presente documento son generalmente copolímeros, pero también pueden incluir terpolímeros, que tienen una o más unidades monoméricas. Como se describe en el presente documento, un polietileno puede incluir, por ejemplo, al menos una o más olefinas o comonómeros. Los comonómeros adecuados pueden contener de 3 a 16 átomos de carbono, de 3 a 12 átomos de carbono, de 4 a 10 átomos de carbono y de 4 a 8 átomos de carbono. Ejemplos de comonómeros incluyen, entre otros, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metilpent-1-eno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno y similares.

Con referencia nuevamente a la Figura 2, el reactor 222 de lecho fluidizado puede incluir una zona 232 de reacción y una zona 234 de reducción de la velocidad. La zona 232 de reacción puede incluir un lecho 236 que incluye partículas de polímero en desarrollo, partículas de polímero formadas y una pequeña cantidad de partículas de catalizador fluidizadas por el flujo continuo del monómero gaseoso y el diluyente para eliminar el calor de polimerización en toda la zona de reacción. Opcionalmente, algunos de los gases recirculados 224 se pueden enfriar y comprimir para formar líquidos que aumentan la capacidad de eliminación de calor de la corriente de gas circulante cuando se readmiten a la zona de reacción. Mediante experimentación, se puede determinar fácilmente un caudal adecuado de gas. El aporte del monómero gaseoso a la corriente de gas circulante puede ser a una velocidad igual a la velocidad a la que el producto de polímero en partículas y el monómero asociado con el mismo se extraen del reactor y la composición del gas que pasa a través del reactor se puede ajustar para mantener una composición gaseosa esencialmente en estado

estacionario dentro de la zona de reacción. El gas que sale de la zona 232 de reacción se puede pasar a la zona 234 de reducción de la velocidad, donde se eliminan las partículas arrastradas, por ejemplo, disminuyendo la velocidad y volviendo a la zona 232 de reacción. Si se desea, las partículas arrastradas más finas y el polvo se pueden eliminar en un sistema 238 de separación, tal como un separador ciclónico y/o un filtro de finos. El gas 224 puede pasar a través de un intercambiador 240 de calor donde se puede eliminar al menos una parte del calor de polimerización. El gas puede entonces ser comprimido en un compresor 242 y ser devuelto a la zona 232 de reacción. Son aplicables detalles y medios adicionales del reactor para operar el reactor 222.

La temperatura del reactor del proceso de lecho fluido puede ser mayor de aproximadamente 30°C, aproximadamente 40°C, aproximadamente 50°C, aproximadamente 90°C, aproximadamente 100°C, aproximadamente 110°C, aproximadamente 120°C, aproximadamente 150°C o superior. En general, el reactor se opera a la temperatura más alta posible teniendo en cuenta la temperatura de sinterización del producto polimérico dentro del reactor. Por lo tanto, el límite superior de temperatura en una realización es la temperatura de fusión del copolímero de polietileno producido en el reactor. Sin embargo, temperaturas más altas pueden dar como resultado MWD más estrechas, que pueden mejorarse mediante la adición de la estructura (IV) u otros cocatalizadores, como se describe en el presente documento.

El gas hidrógeno puede usarse en la polimerización de olefinas para controlar las propiedades finales de la poliolefina, como se describe en "Polypropylene Handbook", en las páginas 76-78 (Hanser Publishers, 1996). Al usar ciertos sistemas catalizadores, el aumento de las concentraciones (presiones parciales) de hidrógeno puede aumentar el índice de flujo (FI) o el índice de fusión (MI) del copolímero de polietileno generado. El índice de flujo puede verse influido por la concentración de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno en la polimerización se puede expresar como una relación molar con respecto al monómero polimerizable total; por ejemplo, etileno, o una mezcla de etileno y hexeno o propileno.

La cantidad de hidrógeno utilizada en el proceso de polimerización puede ser una cantidad necesaria para lograr el índice de flujo deseado del polímero de poliolefina final. Por ejemplo, la relación molar de hidrógeno a monómero total (H<sub>2</sub>:monómero) puede ser mayor que aproximadamente 0,0001, mayor que aproximadamente 0,0005 o mayor que aproximadamente 0,001. Además, la relación molar de hidrógeno a monómero total (H<sub>2</sub>:monómero) puede ser inferior a aproximadamente 10, inferior a aproximadamente 5, inferior a aproximadamente 3 e inferior a aproximadamente 0,10. Un intervalo deseable para la relación molar de hidrógeno a monómero puede incluir cualquier combinación de cualquier límite superior de relación molar con cualquier límite inferior de relación molar descrito en este documento. Expresado de otra manera, la cantidad de hidrógeno en el reactor en cualquier momento puede variar hasta aproximadamente 5.000 ppm, hasta aproximadamente 4.000 ppm en otra realización, hasta aproximadamente 3.000 ppm, o entre aproximadamente 50 ppm y 5.000 ppm, o entre aproximadamente 50 ppm y 2.000 ppm en otra realización. La cantidad de hidrógeno en el reactor puede variar desde un mínimo de aproximadamente 1 ppm, aproximadamente 50 ppm o aproximadamente 100 ppm hasta un máximo de aproximadamente 400 ppm, aproximadamente 800 ppm, aproximadamente 1.000 ppm, aproximadamente 1.500 ppm o aproximadamente 2.000 ppm, con respecto al peso. Además, la relación de hidrógeno a monómero total (H<sub>2</sub>:monómero) puede ser de aproximadamente 0,00001:1 a aproximadamente 2:1, de aproximadamente 0,005:1 a aproximadamente 1,5:1, o de aproximadamente 0,0001:1 a aproximadamente 1:1. La una o más presiones del reactor en un proceso de fase gaseosa (ya sea una sola etapa o dos o más etapas) puede variar de 690 kPa (100 psig) a 3.448 kPa (500 psig), en el intervalo de 1.379 kPa (200 psig) a 2.759 kPa (400 psig), o en el intervalo de 1.724 kPa (250 psig) a 2.414 kPa (350 psig).

El reactor de fase gaseosa puede ser capaz de producir desde aproximadamente 10 kg de polímero por hora (25 libras/h) hasta aproximadamente 90.900 kg/h (200.000 libras/h), o más, y ser mayor que aproximadamente 455 kg/h (1.000 libras/h), mayor que aproximadamente 4.540 kg/h (10.000 libras/h), mayor que aproximadamente 11.300 kg/h (25.000 libras/h), mayor que aproximadamente 15.900 kg/h (35.000 libras/h), y mayor que aproximadamente 22.700 kg/h (50.000 libras/h), y de aproximadamente 29.000 kg/h (65.000 libras/h) a aproximadamente 45.500 kg/h (100.000 libras/h).

Como se ha señalado, en las realizaciones también se puede usar un proceso de polimerización en suspensión. Un proceso de polimerización en suspensión generalmente usa presiones en el intervalo de aproximadamente 101 kPa (1 atmósfera) a aproximadamente 5.070 kPa (50 atmósferas) o más, y temperaturas en el intervalo de aproximadamente 0°C a aproximadamente 120°C, y más particularmente de aproximadamente 30°C a aproximadamente 100°C. En una polimerización en suspensión, se puede formar una suspensión de polímero sólido particulado en un medio diluyente de polimerización líquido al que se pueden añadir etileno, comonomeros e hidrógeno junto con el catalizador. La suspensión que incluye el diluyente se puede eliminar de forma intermitente o continua del reactor donde los componentes volátiles se separan del polímero y se reciclan, opcionalmente después de una destilación, al reactor. El diluyente líquido empleado en el medio de polimerización puede ser un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, como, por ejemplo, un alcano ramificado. El medio empleado debe ser líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando se usa un medio de propano, el proceso debe funcionar por encima de la temperatura y la presión críticas del diluyente de reacción. En una realización, se puede emplear un medio de hexano, isopentano o isobutano. La suspensión puede circular en un sistema de bucle continuo.

Se pueden usar varias pruebas para comparar resinas de diferentes fuentes, sistemas catalizadores y fabricantes. Dichas pruebas pueden incluir el índice de fusión, el índice de fusión de alta carga, la relación de índice de fusión, la densidad, la dilatación en boquilla, la resistencia al agrietamiento por estrés ambiental y muchos otros. En la sección

de ejemplos se presentan resultados de las pruebas realizadas en resinas realizadas en las realizaciones descritas en este documento.

El producto de polietileno puede tener una relación de índice de fusión (MIR o I21/I2) que varía de aproximadamente 10 a menos de aproximadamente 300, o, en muchas realizaciones, de aproximadamente 15 a aproximadamente 150.

5 El índice de flujo (FI, HLMI o I21 puede ser medido según ASTM D1238 (190°C, 21,6 kg). El índice de fusión (MI, I2) se puede medir según ASTM D1238 (a 190°C, 2,16 kg de peso). El índice de fusión (MI, I5) se puede medir según ASTM D1238 (190°C, 5 kg).

10 La densidad se puede determinar según ASTM D-792. La densidad se expresa en gramos por centímetro cúbico (g/cm<sup>3</sup>), a no ser que se indique lo contrario. El polietileno puede tener una densidad que varía desde un mínimo de aproximadamente 0,89 g/cm<sup>3</sup>, aproximadamente 0,90 g/cm<sup>3</sup> o aproximadamente 0,91 g/cm<sup>3</sup> hasta un máximo de aproximadamente 0,95 g/cm<sup>3</sup>, aproximadamente 0,96 g/cm<sup>3</sup> o aproximadamente 0,97 g/cm<sup>3</sup>. El polietileno puede tener una densidad aparente, medida según el método B de ASTM D1895, de aproximadamente 0,25 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,5 g/cm<sup>3</sup>. Por ejemplo, la densidad aparente del polietileno puede variar desde un mínimo de aproximadamente 0,30 g/cm<sup>3</sup>, aproximadamente 0,32 g/cm<sup>3</sup> o aproximadamente 0,33 g/cm<sup>3</sup> hasta un máximo de aproximadamente 0,40 g/cm<sup>3</sup>, aproximadamente 0,44 g/cm<sup>3</sup>, o aproximadamente 0,48 g/cm<sup>3</sup>.

La dilatación en boquilla mide la expansión de un polímero que sale de la boquilla. La dilatación en boquilla se mide utilizando un reómetro capilar Galaxy V, con un diámetro de boquilla de 1 mm y una longitud de boquilla de 20 mm. La temperatura se establece en 190°C y se usa una tasa de cizallamiento de 997,2 s<sup>-1</sup>. Se mide el tiempo para extrudir una hebra de 15,24 cm (6 pulgadas) de longitud. El resultado documentado es un promedio de 10 tandas.

20 La resistencia al agrietamiento por estrés ambiental (ESCR) se mide mediante una prueba de tira doblada, utilizando ASTM D1693 en la Condición B. En la condición B, una tira doblada de la resina de prueba se coloca en una solución de Igepal® al 10% a 50°C. La tira es una placa que tiene 1,905 mm (75 mil) +/- 0,0635 mm (2,5 mil) de espesor. Se corta una muesca de 0,031 cm (0,012 mil) a través de la tira para crear un punto de tensión antes de la inmersión. Se mide el tiempo hasta el fallo.

25 Se realizaron pruebas de esfuerzo constante en ligamento con muesca (NCLS) para determinar la resistencia al lento desarrollo de grietas de las resinas. La prueba se realiza en las condiciones de ASTM F2136-01, en placas estampadas de 1,905 mm (75 mil). La presión es de 8,27 MPa (1200 psi), y las placas se sumergen en una solución de Igepal al 10% a 50°C. Se mide el tiempo hasta el fallo.

30 La resistencia a la tracción se mide en las condiciones de ASTM D638, Tipo IV. La velocidad de tracción es de 5,08 cm (2 pulgadas)/min, y el esfuerzo se representa en función de la longitud hasta el fallo. La resistencia a la tracción en el límite de elasticidad se mide como el esfuerzo aplicado a la muestra en el punto en el que la deformación (longitud) comienza a cambiar.

35 El índice de amarilleo es una técnica para medir números que se correlacionan con estimaciones visuales del color amarillo percibido para las muestras. Se mide en muestras de brillo, textura, grosor y translucidez similares. La prueba se realiza en las condiciones de ASTM E313.

40 El polietileno puede ser adecuado para artículos tales como películas, fibras, telas no tejidas y/o tejidas, artículos extrudidos y/o artículos moldeados. Ejemplos de películas incluyen películas sopladas o fundidas formadas en extrusión, coextrusión o laminación de una sola capa, útiles como película retráctil, película adhesiva, película estirable, películas de sellado, películas orientadas, envoltorios para tentempiés, bolsas de alta resistencia, bolsas de comestibles, envoltorios de alimentos de panadería y congelados, envases médicos, revestimientos industriales, membranas, etc., en aplicaciones con y sin contacto con alimentos, películas y láminas agrícolas. Ejemplos de fibras incluyen operaciones de hilado por fusión, hilado en solución y fibra soplada en estado fundido para usar en forma tejida o no tejida para hacer filtros, telas de pañales, productos de higiene, prendas médicas, geotextiles, etc. Ejemplos de artículos extrudidos incluyen tubos, tubos médicos, recubrimientos de hilos y cables, tuberías, geomembranas y revestimientos de estanques. Ejemplos de artículos moldeados incluyen construcciones de una o varias capas mediante procesos de moldeo por inyección o moldeo por rotación o moldeo por soplado en forma de botellas, tanques, artículos huecos grandes, envases rígidos de alimentos y juguetes, etc.

50 Todos los valores numéricos están "alrededor de" o son "aproximadamente" el valor indicado, y tienen en cuenta el error experimental y las variaciones que esperaría una persona que tenga un dominio normal de la técnica. Además, se han definido diversos términos anteriormente. En la medida en que un término utilizado en una reivindicación no se defina anteriormente, se le debe dar la definición más amplia que las personas de la técnica pertinente hayan dado a ese término como se refleje en al menos una publicación impresa o una patente expedida. Todos los procedimientos de prueba, las patentes, y otros documentos citados en esta solicitud se incorporan completamente por referencia en la medida en que dicha divulgación no sea incompatible con esta solicitud y para todas las jurisdicciones en las que se permite dicha incorporación.

55 Si bien lo anterior está dirigido a las realizaciones de la presente invención, se pueden idear otras y más realizaciones de la invención sin apartarse del alcance básico de la misma, y el alcance de la misma está determinado por las reivindicaciones que siguen.

## Ejemplos

### Preparación del catalizador de muestra

Los sistemas catalizadores utilizados en los Ejemplos resumidos en la Tabla 1 a continuación se crearon mediante un proceso idéntico o similar al siguiente proceso de preparación de un catalizador de muestra. Los componentes y las cantidades en el proceso de preparación del catalizador de muestra que sigue se ajustaron, según fue necesario, para crear catalizadores que tenían la relación de componentes, los porcentajes en peso de metal, el porcentaje en peso de la suspensión y otras propiedades resumidas en la Tabla 1 a continuación.

Se preparó una composición de catalizador mezclando 326 kilogramos de una solución al 10% en peso de MAO en tolueno, 467 kilogramos de tolueno y 45 kilogramos de sílice pirógena tratada (Cabosil TS-610). Para esta mezcla, se añadieron 368 gramos de la estructura de catalizador (V), [(n-propilciclopentadienil) (2-metiltetrahidroindenil) circonio dimetilico] suministrada por Boulder Scientific Company y 1987 gramos de la estructura de catalizador (I) {[2,3,4,5,6-pentametilfenil) NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NHZr (CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>} donde Ph es fenilo. La mezcla resultante se introdujo en un dispositivo atomizador, produciendo gotas que luego se pusieron en contacto con una corriente de gas nitrógeno caliente para evaporar el líquido y formar un polvo. El polvo se separó de la mezcla de gases en un separador ciclónico y se descargó a medida que se introducía en un recipiente agitado que contenía 243 kilogramos de aceite mineral Hydrobrite 380 PO de Sonneborne y 35 kilogramos de ISOPAR-C de ExxonMobil Chemical Company, Houston, Texas. Se recuperaron del recipiente agitado aproximadamente 357 kilogramos de suspensión.

### Proceso de polimerización

En los ejemplos resumidos en la Tabla 1 a continuación, se utilizó un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa que tenía un diámetro interno de 2,44 metros (8 pies) y una altura de lado recto de 11,98 metros (39,3 pies). El lecho fluidizado eran gránulos de polímero, y las corrientes de alimentación gaseosa, de etileno e hidrógeno junto con el comonomero de 1-hexeno líquido son introducidas debajo del lecho del reactor en la línea de gas reciclado. Los caudales individuales de etileno, hidrógeno y 1-hexeno se controlaron para mantener dianas de composición fijas. La concentración de etileno se controló para mantener una presión parcial de etileno constante. El hidrógeno se controló para mantener una relación molar constante de hidrógeno a etileno. Las concentraciones de todos los gases se midieron mediante un cromatógrafo de gases en línea para asegurar una composición relativamente constante en la corriente de gas reciclado. El lecho de reacción de las partículas de polímero en desarrollo se mantuvo en un estado fluidizado por el flujo continuo de la alimentación de reposición y el gas reciclado a través de la zona de reacción. Se utilizó una velocidad de gas superficial de 0,61-0,67 metros (2-2,2 pies)/s. El reactor se hizo funcionar a una presión total de ~1,79-1,86 MPa (260-270 psig). El reactor se hizo funcionar a una temperatura de reacción constante de ~105°C. El lecho fluidizado se mantuvo a una altura constante retirando una porción del lecho a una velocidad igual a la velocidad de formación del producto particulado. La velocidad de producción de polímero estuvo en el intervalo de 4309-4763 kg (9.500-10.500 libras)/hora. El producto se eliminó de manera semicontinua a través de una serie de válvulas en una cámara de volumen fijo. Este producto se purgó para eliminar los hidrocarburos arrastrados y se trató con una pequeña corriente de nitrógeno humidificado para desactivar cualquier cantidad traza de catalizador residual.

Tabla 1. Datos de ejemplo

Nº de tanda	1	2	3	4
Detalles del catalizador				
Tipo de catalizador	(I)/(III)	(I)/(III)	(I)/(V)	(I)/(V)
Relación molar entre catalizadores de tipo I/tipo III o V	3	3	3	3
Zr (% en peso)	0,495	0,495	0,47	0,47
Al (% en peso)	17,9	17,9	18,2	18,2
Catalizador de sólidos en suspensión (% en peso)	22	22	20,5	20,5
Conc. de compensación (% en peso)	1	1	1	1
Tipo de compensación	(IV)	(V)	(V)	(V)

ES 2 803 653 T3

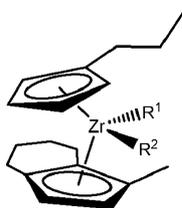
Nº de tanda	1	2	3	4
Parámetros de polimerización				
Velocidad de producción (kg/h) ((lb/h))	4341 (9570)	4735 (10438)	4629 (10204)	4792 (10565)
Tiempo de permanencia (horas)	3,45	3,28	3,28	3,17
Presión parcial C2 (MPa)	1,52 (220)	1,51 (219)	1,52 (220)	1,52 (220)
Relación de conc. H2/C2 (ppm/% mol)	20,0	19,9	20,1	20,0
Relación de conc. C6/C2 (mol/mol)	0,0041	0,0041	0,0041	0,0050
Isopentano (% mol)	15,0	15,4	15,6	15,4
Nitrógeno (% mol)	6,0	5,1	5,1	5,1
Presión RX (MPa)	1,85 (268,4)	1,79 (259,9)	1,80 (260,9)	1,81 (262,5)
Temperatura del reactor (°C)	105,2	104,9	104,9	104,7
Temperatura del gas de entrada al reactor (°C)	72,9	70,7	71,2	70,8
Velocidad del gas (m/s)	0,607 (1,99)	0,637 (2,09)	0,631 (2,07)	0,634 (2,08)
Peso del lecho (kg)	14946 (32950)	15453 (34069)	15377 (33901)	15177 (33460)
Nivel del lecho (m)	11,89 (39,0)	11,98 (39,3)	12,19 (40,0)	12,31 (40,4)
Tipo de aditivo de continuidad	Estearato metálico/alquila mina etoxilada	Estearato metálico/alquila mina etoxilada	Estearato metálico/alquila mina etoxilada	Estearato metálico/alquilamina etoxilada
Concentración del aditivo de continuidad (% en peso)	19	19	19	20
Flujo del aditivo de continuidad (kg/h de suspensión)	1,03 (2,28)	1,17 (2,57)	1,12 (2,47)	1,13 (2,50)
Conc. del aditivo de continuidad (ppmw en PE)	45	47	46	47
Flujo de compensación (kg/h de solución)	0,77 (1,70)	0,39 (0,86)	0,19 (0,41)	0,13 (0,28)
Flujo del tubo de soporte (kg/h)	1285 (2832)	1416 (3122)	1562 (3443)	1561 (3442)
MI-I5 (grad/min)	0,16	0,18	0,17	0,18
Índice de fusión de alta carga I21 (grad/min)	5,43	6,60	6,10	5,70
MFR I21/I5	33,9	36,7	35,9	31,7
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0,9497	0,9504	0,9512	0,9500
Densidad aparente (kg/m <sup>3</sup> )	384,4 (24,0)	405,3 (25,3)	408,5 (25,5)	397,3 (24,8)
Tamaño medio de partícula (cm)	0,0787 (0,0310)	0,0881 (0,0347)	0,0785 (0,0309)	0,0780 (0,0307)
Productividad del cat. (kg PE/kg catalizador sólido)	3756 (8280)	4399 (9697)	7539 (12222)	5728 (12628)

**REIVINDICACIONES**

1. Un sistema catalizador de polimerización que comprende:

un catalizador no de metaloceno; y

un catalizador de metaloceno de la fórmula:



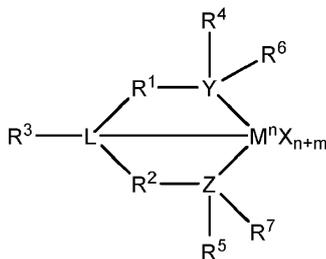
5

en donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno, independientemente, fenilo, metilo, cloro, flúor o un grupo hidrocarbilo.

2. El sistema catalizador de polimerización de la reivindicación 1 en donde el catalizador no de metaloceno comprende un compuesto catalizador que contiene un metal del Grupo 15.

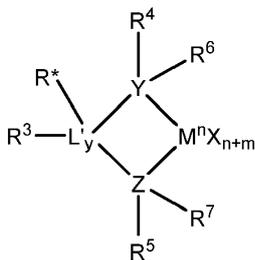
3. El sistema catalizador de polimerización de la reivindicación 1 en donde el catalizador no de metaloceno comprende al menos dos átomos del Grupo 15, y en donde el no metaloceno comprende un átomo de metal del Grupo 4 unido a al menos un grupo saliente y también unido a los al menos dos átomos del Grupo 15.

4. El sistema catalizador de polimerización de la reivindicación 1 en donde el catalizador no de metaloceno comprende un catalizador que tiene la fórmula:



;

15 o



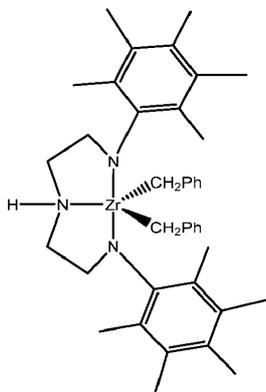
,

en donde M es un metal de transición de los Grupos 3 a 12 o un metal del grupo principal del Grupo 13 o 14; cada X es, independientemente, un grupo saliente aniónico; y es 0 o 1; n es el estado de oxidación de M; m es la carga formal del ligando representado por YZL o YZL'; L es un elemento del Grupo 15 o 16; L' es un elemento del grupo 15 o 16 o un grupo que contiene el Grupo 14; Y es un elemento del Grupo 15; Z es un elemento del Grupo 15; R1 y R2 son, independientemente, un grupo hidrocarbonado C1 a C20, un grupo que contiene heteroátomos que tiene hasta veinte átomos de carbono, silicio, germanio, estaño, plomo o fósforo; R1 y R2 pueden estar interconectados entre sí; R3 está ausente, es un grupo hidrocarbonado, hidrógeno, un halógeno o un grupo que contiene heteroátomos; R4 y R5 son independientemente, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, un grupo alquilo cíclico, un grupo alquilo cíclico sustituido, un grupo aralquilo cíclico, un grupo aralquilo cíclico sustituido o un sistema de anillos múltiples; R4 y R5 pueden estar interconectados entre sí; R6 y R7, independientemente, están ausentes, son hidrógeno, un grupo alquilo, un halógeno, un heteroátomo o un grupo hidrocarbilo; y R\* está ausente, es hidrógeno, un grupo que contiene un átomo del Grupo 14, un halógeno o un grupo que contiene un heteroátomo.

20

25

5. El sistema catalizador de polimerización de la reivindicación 1 en donde el catalizador no de metaloceno comprende un catalizador de la fórmula:



5 6. El sistema catalizador de polimerización de la reivindicación 1 en donde el catalizador no de metaloceno y el catalizador de metaloceno están soportados conjuntamente en un solo soporte.

7. El catalizador de polimerización de la reivindicación 6 en donde al menos una porción del catalizador de metaloceno se agrega como alimentación de compensación al soporte.

8. El sistema catalizador de polimerización de la reivindicación 1 en donde el catalizador de polimerización es una mezcla de suspensión que comprende un diluyente.

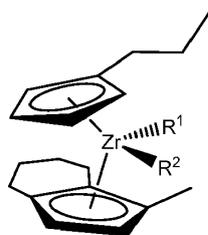
10 9. El sistema catalizador de polimerización de la reivindicación 1 que comprende otro catalizador no de metaloceno u otro catalizador de metaloceno, o ambos.

10. Un método para producir polietileno, comprendiendo el método:

polimerizar etileno en un reactor en presencia de un sistema catalizador para formar el polietileno, comprendiendo el sistema catalizador:

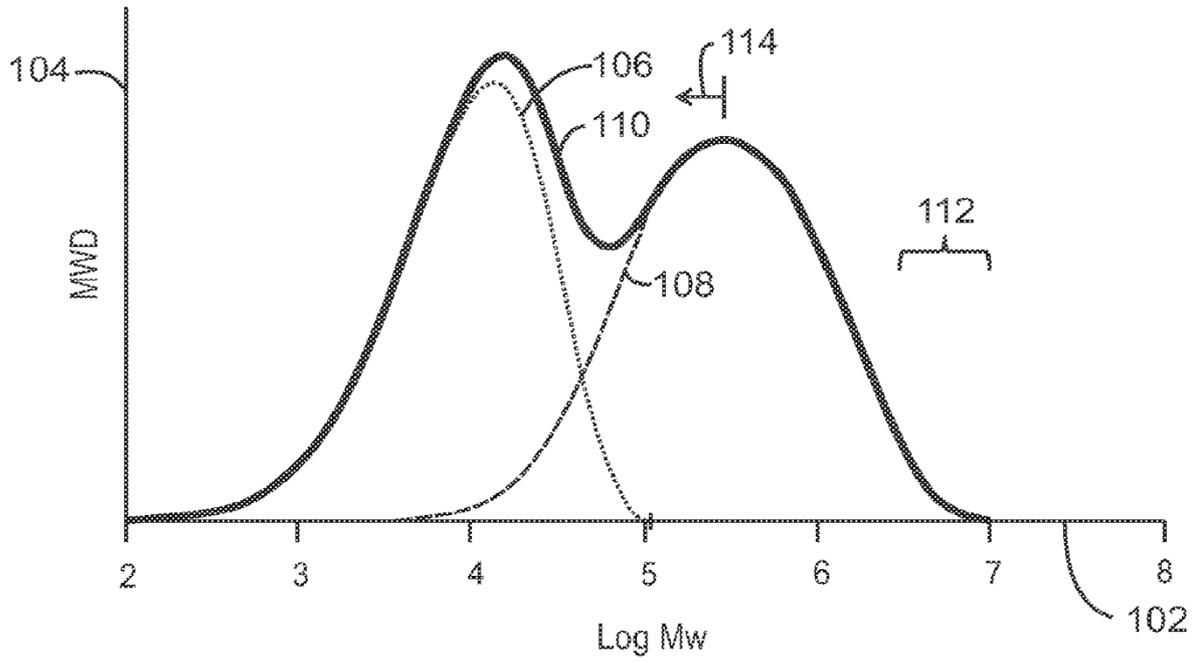
15 un catalizador no de metaloceno; y

un catalizador de metaloceno de la fórmula:

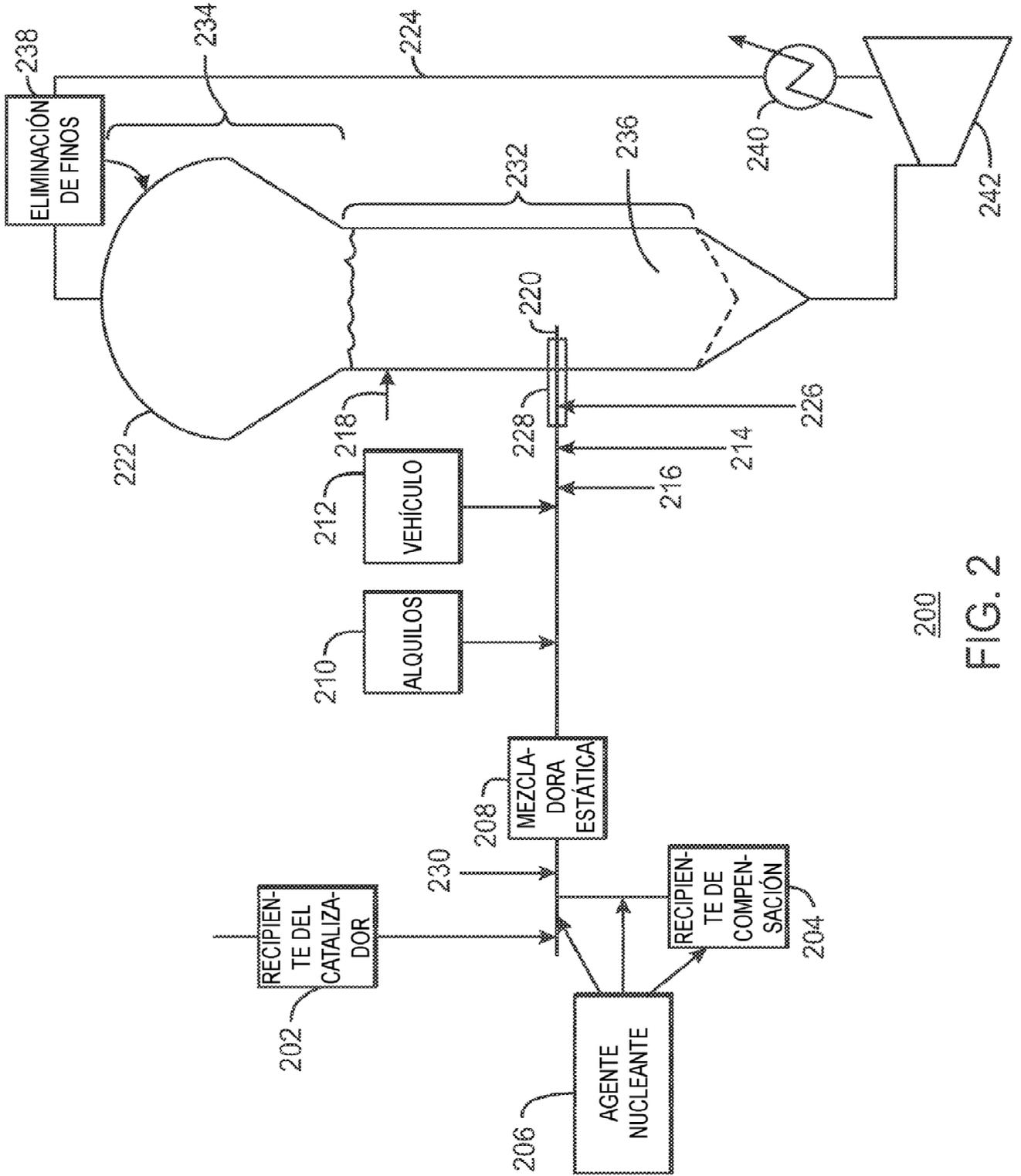


en donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno, independientemente, fenilo, metilo, cloro, flúor o un grupo hidrocarbilo.

20 11. El método de la reivindicación 10 que comprende impregnar el catalizador de metaloceno y el catalizador no de metaloceno en un solo soporte.



100  
FIG. 1



200  
FIG. 2