



Clarke, Modet & Co.

COLOMBIA

E-MAIL: clarkemc@clarke-modet.com.co

SANTAFÉ DE

REGISTRARIA Y OTORGAMIENTO

Radicación : 00032798

Fecha (REC): 2000-11-21 16:56:52

Folios: 38

Trámite : 602 PATENTES D 1 REGISTRO/ 444 RENOVACIÓN

Dependencia: 2000 (FISICA) DE NUEVAS CREACIONES

SEÑORES

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

E.

S.

D.

COD:08

REF.:

EXPEDIENTE N°. 00032798 /

SOLICITUD DE PATENTE: PROCESO PARA LA (CO) POLIMERIZACIÓN  
EN FASE GASEOSA DE OLEFINAS EN UN REACTOR DE LECHO  
FLUIDIFICADO

SOLICITANTE: BP CHEMICALS LIMITED

FECHA PRESENTACIÓN: MAYO 8, 2000

ASUNTO: CONTESTACIÓN AUTO

DILIA RODRÍGUEZ D'ALEMAN, en mi condición de apoderada de la sociedad solicitante por el presente escrito doy respuesta a su auto notificado por estado de 24 de Agosto de 2.000 del cual solicité una prórroga el 4 de Octubre de 2.000, sometiendo a su consideración los siguientes documentos y aclaraciones:

#### DOCUMENTOS:

1. La copia certificada de la prioridad junto con su traducción se presentó el 8 de Agosto de 2.000, estando dentro del término que para tal efecto consagra el Convenio de Paria, el cual vencía el 8 de Agosto en mención.
2. Nuevo capítulo reivindicatorio con las correcciones pedidas
3. Por cuanto el título se mantiene según se explica adelante, y el resumen de la invención no fue objetado, no se hace necesario presentar nuevos extractos y tarjetas.
4. Con respecto a la descripción, se objeta que las fórmulas químicas suministradas por el solicitante son totalmente irreconocibles, en especial los folios 13, 14 y 15.

En consecuencia se presentan nuevos folios que incluyen las fórmulas de manera nítida.



Clarke, Modet & Co.

COLOMBIA

E-MAIL: clarkemodet@clarkemodet.com.co

SANTAFÉ DE BOGOTÁ, A.A. 92397

2  
43  
AA

#### ACLARACIONES:

1. Se objeta el capítulo reivindicatorio pues se afirma que lo que el solicitante desea proteger es un proceso pero no demuestra las etapas que lo conforman y se manifiesta que el solicitante defina que los procesos ya son conocidos por lo que se interpreta que lo que se trata de proteger es una composición.

Al respecto se presenta una nueva reivindicación 1, la cual ratifica el interés del solicitante en obtener protección para un proceso, así:

1. Un proceso para la copolimerización continua en fase gaseosa de olefinas en un reactor de lecho fluidizado utilizando un catalizador de metaloceno y en presencia de un aditivo auxiliar que comprende un componente seleccionado entre

- (i) un copolímero de polisulfona,
- (ii) una poliamina polimérica, y
- (iii) un ácido sulfónico soluble en aceite

caracterizado dicho proceso porque comprende las etapas de

- a) iniciar el proceso de copolimerización en dicho reactor de lecho fluidizado, en el reactor mismo, en la rejilla de fluidización, en la zona de disminución del reactor,
- b) añadir en dicho aditivo directamente en la zona de polimerización, previamente disuelto en un solvente seleccionado del grupo consistente de benceno, tolueno, xileno, ciclohexano, fuel-oil, isobutano, queroseno y mezclas de los mismos,
- c) controlar la temperatura de la reacción exotérmica a través de medios de enfriamiento para el lecho fluidizado,
- d) añadir de gas de sustitución para reemplazar los monómeros consumidos por la polimerización, y
- e) mantener el nivel requerido del aditivo mediante adiciones en forma continua.

2. Se objeta la reivindicación 12.

Respecto a esta objeción el solicitante opta por RETIRAR la reivindicación 12.

3. Se solicita un nuevo título que contenga todo lo que el solicitante quiera que sea protegido de acuerdo a lo establecido en el capítulo reivindicatorio.

Al respecto me permito manifestar que en vista del cambio ejecutado en la reivindicación 1, el solicitante no considera necesario efectuar cambios en el título de la solicitud y atentamente pido que se mantenga el mismo título presentado originalmente.



Clarke, Modet & Co.

COLOMBIA

E-MAIL: [clarkemodet@clarkemodet.com.co](mailto:clarkemodet@clarkemodet.com.co)  
SANTAFÉ DE BOGOTÁ, A.A. 92397

3  
49  
45

En el evento que resultara alguna discrepancia de carácter técnico, manifiesto expresamente que el solicitante mantiene interés en la solicitud por lo que quedo a disposición de atender a las observaciones formales y técnicas que su Despacho requiera antes o durante el examen de fondo, evitando el archivo de la solicitud.

Señor Jefe,

DILIA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

CCR/srr

P. 332

45-4  
46

**PROCESO PARA LA (CO)POLIMERIZACION EN FASE GASEOSA DE OLEFINAS EN UN REACTOR DE LECHO FLUIDIFICADO**

La presente invención se relaciona con un proceso para la (co)polimerización en fase gaseosa de olefinas en un reactor de lecho fluidificado usando un catalizador de metaloceno.

La presente invención se relaciona también con un proceso para evitar la formación de suciedad durante la (co)polimerización en fase gaseosa de olefinas en un reactor de lecho fluidificado utilizando un catalizador de metaloceno.

La presente invención se relaciona igualmente con un proceso para mejorar la capacidad de flujo de los polímeros y las características de fluidificación durante la (co)polimerización en fase gaseosa de olefinas en un reactor de lecho fluidificado utilizando un catalizador de metaloceno.

Los procesos para la co-polimerización de olefinas en fase gaseosa son ya bien conocidos en la técnica. Dichos procesos pueden ser realizados, por ejemplo, introduciendo el monómero y comonómero gaseosos en un lecho agitado y/o fluidificado por gas que comprende poliolefina y un catalizador para la polimerización.

En la polimerización de olefinas en lecho fluidificado por gas, la polimerización se efectúa en un reactor de lecho fluidificado en donde se mantiene un lecho de partículas poliméricas en estado fluidificado por medio de una corriente gaseosa ascendente que comprende el monómero de reacción gaseoso. El inicio de dicha polimerización utiliza generalmente un lecho de partículas poliméricas similar al polímero que se desea producir. En el transcurso de la polimerización, se genera polímero nuevo por la polimerización catalítica del monómero y el producto polímero se extrae para mantener el lecho en un volumen más o menos constante. Un proceso de buena reputación industrial utiliza una rejilla de fluidificación para distribuir el gas fluidificante en el lecho y para actuar como soporte para este último cuando se interrumpe el suministro de gas. El polímero producido se extrae generalmente del reactor por vía de un conducto de descarga dispuesto en la porción inferior del reactor, cerca de la rejilla de fluidificación. El lecho fluidificado consiste en un lecho de partículas poliméricas en crecimiento. Este lecho se mantiene en estado fluidificado mediante el flujo ascendente continuo de un gas fluidificante desde la base del reactor.

La polimerización de olefinas es una reacción exotérmica y, por tanto, es necesario proporcionar medios para enfriar el lecho y disipar así el calor de polimerización. En ausencia de dicho enfriamiento, el lecho aumentaría de temperatura y, por ejemplo, el catalizador llegaría a ser inactivo o bien el lecho comenzaría a fundirse. En la polimerización de olefinas en lecho fluidificado, el método preferido para disipar el calor de polimerización consiste en suministrar al reactor de polimerización un gas, el gas fluidificante, que se encuentra a una temperatura más baja que la temperatura de

polimerización deseada, pasar el gas a través del lecho fluidificado para extraer el calor de polimerización, separar el gas del reactor y enfriarlo mediante su paso a través de un intercambiador de calor externo y reciclarlo al lecho. La temperatura del gas de reciclo se puede ajustar en el intercambiador de calor para mantener el lecho fluidificado a la temperatura de polimerización deseada. En este método de polimerización de alfa-olefinas, el gas de reciclo comprende generalmente las olefinas monómeras y comonómeras, opcionalmente junto, por ejemplo, con un gas diluyente inerte tal como nitrógeno, o un agente de transferencia de cadenas gaseoso tal como hidrógeno. Así, el gas de reciclo sirve para suministrar el monómero al lecho, para fluidificar el lecho y para mantener el lecho a la temperatura deseada. Los monómeros consumidos por la reacción de polimerización son reemplazados normalmente añadiendo gas o líquido de reposición a la zona de polimerización o circuito de reacción.

Igualmente, es bien sabido que se pueden utilizar convenientemente catalizadores de metallocenos para la (co)polimerización de olefinas. En particular, se ha informado de que los catalizadores de metallocenos pueden ser utilizados ahora con éxito en procesos de polimerización en suspensión o en fase líquida en plantas industriales. Desafortunadamente esto no es el caso para el proceso en fase gaseosa en donde siguen existiendo muchos problemas. Por ejemplo, los catalizadores de metallocenos tienen tendencia a formar suciedad en el proceso de polimerización en fase gaseosa. Al parecer una fluidificación no uniforme así como una pobre transferencia de calor en el proceso de polimerización son fenómenos que se dan frecuentemente en fase gaseosa cuando se utilizan catalizadores de metallocenos. La explicación de ello podría ser que las partículas poliméricas de metallocenos tienen una mayor tendencia a adherirse entre sí o a las paredes del reactor y a continuar polimerizando y con frecuencia se funden entre sí y forman trozos pequeños de tales partículas, lo cual puede ser perjudicial para un proceso continuo, en particular para un proceso en lecho fluidificado. Otro problema relacionado con el uso de catalizadores de metallocenos en un proceso en lecho fluidificado reside en el perfil cinético de actividad muy particular exhibido por este catalizador; realmente, en la bibliografía al respecto se ha informado de que el perfil cinético de la actividad de los metallocenos es el responsable de la mayoría de los problemas de polimerización a resolver cuando este tipo de catalizador se introduce en el reactor, cuyos problemas son incluso más exacerbados durante el inicio de la polimerización. De este modo, existe la necesidad en la técnica de disponer de un proceso para la producción con éxito de poliolefinas en plantas industriales en fase gaseosa utilizando un catalizador de metalloceno.

La Entidad Solicitante ha encontrado ahora de manera sorprendente un proceso sencillo y eficaz que resuelve los problemas encontrados en la polimerización de olefinas en fase gaseosa utilizando un catalizador de metalloceno.

De acuerdo con la presente invención, se ha encontrado ahora un proceso para la (co)polimerización en fase gaseosa de olefinas en un reactor de lecho fluidificado utilizando un catalizador de metaloceno, en presencia de un aditivo auxiliar para el proceso, caracterizado porque el aditivo comprende al menos uno de los componentes seleccionados entre:

- (1) un copolímero de polisulfona;
- (2) una poliamina polimérica; y
- (3) un ácido sulfónico soluble en aceite.

Con preferencia, el aditivo auxiliar para el proceso comprende al menos dos componentes elegidos entre los referidos componentes (1), (2) y (3). Más preferentemente, el aditivo auxiliar para el proceso comprende una mezcla de (1), (2) y (3).

El aditivo auxiliar para el proceso se puede añadir en cualquier punto del sistema de polimerización en lecho fluidificado, por ejemplo, en el propio reactor, por debajo de la rejilla de fluidificación o por encima de la rejilla en el lecho fluidificado, por encima del lecho fluidificado, en la zona de desprendimiento de polvo del reactor, en cualquier punto del circuito de reacción o línea de recicló, en la línea de recicló de finos (cuando se emplea un separador de finos, preferentemente un ciclón), etc. De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, el aditivo auxiliar para el proceso se añade directamente a la línea de recicló de finos (cuando se emplea un separador de finos, preferentemente un ciclón) o directamente a la zona de polimerización, más preferentemente de forma directa al lecho fluidificado e idealmente a la parte inferior del lecho (por debajo de la altura media del lecho). Para los fines de la presente invención y reivindicaciones adjuntas, la "zona de polimerización" representa la zona de reacción consistente en el propio lecho fluidificado y en la región por encima del lecho fluidificado que consiste en la zona de desprendimiento de polvo y/o la zona de reducción de velocidad. El aditivo auxiliar para el proceso se añade con preferencia directamente a la zona de reacción de polimerización en lecho fluidificado. Igualmente, de acuerdo con la presente invención es particularmente preferible que el aditivo auxiliar para el proceso no se añada en mezcla con un componente catalítico tal como el propio catalizador o el co-catalizador. Según otra modalidad preferida, el aditivo auxiliar para el proceso se añade al sistema de polimerización en lecho fluidificado a través de las toberas de alta productividad BP bien conocidas que sobresalen a través de la rejilla de fluidificación dirigiéndose directamente al interior del lecho fluidificado (véase, por ejemplo, **WO9428032**, cuyo contenido se incorpora aquí solo con fines de referencia).

De acuerdo con la presente invención, el componente de copolímero de polisulfona del aditivo auxiliar para el proceso (designado frecuentemente como copolímero de olefina-dióxido de azufre, olefina-polisulfonas o poli(olefinsulfona)) es un polímero, preferentemente un polímero lineal, en donde se considera que la estructura es la

4A 6  
A8

48  
49

-5-

de copolímeros alternos de las olefinas y dióxido de azufre, presentando una relación molar 1:1 de los comonómeros con las olefinas en una disposición de cabeza a cola. Con preferencia, el copolímero de polisulfona consiste esencialmente en alrededor de 50 moles por ciento de unidades de dióxido de azufre, alrededor de 40 a 50 moles por ciento de unidades derivadas de uno o más 1-alquenos que tienen cada uno de ellos de 6 a 24 átomos de carbono aproximadamente, y alrededor de 0 a 10 moles por ciento de unidades derivadas de un compuesto olefínico que tiene la fórmula  $ACH=CHB$  en donde A es un grupo que tiene la fórmula  $-(C_xH_{2x})-COOH$  en donde x es de 0 a 17 aproximadamente y B es hidrógeno o carboxilo, con la condición de que cuando B es carboxilo, x es 0, y en donde A y B conjuntamente pueden ser un grupo anhídrido dicarboxílico.

Con preferencia, el copolímero de polisulfona usado en la presente invención tiene un peso molecular medio en peso de 10.000 a 1.500.000, con preferencia de 50.000 a 900.000. Las unidades derivadas de dicho o dichos 1-alquenos se derivan preferentemente de alquenos de cadena lineal que tienen 6-18 átomos de carbono, por ejemplo, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno y 1-octadeceno. Ejemplos de unidades derivadas de dicho o dichos compuestos que tienen la fórmula  $ACH=CHB$  son unidades derivadas de ácido maleico, ácido acrílico, ácido 5-hexenóico. Para otros detalles referentes a polisulfonas particularmente adecuadas para usarse en la presente invención, se puede hacer referencia a las **Patentes UK 1.432.265, 1.432.266** y a las **Patentes US 3.811.848 y 3.917.466**.

Un copolímero de polisulfona preferido es 1-deceno-polisulfona que tiene una viscosidad inherente (medida como una solución al 0,5% en peso en tolueno a 30°C) comprendida entre 0,04 dl/g y 1,6 dl/g aproximadamente.

De acuerdo con la presente invención, el componente de poliamina polimérica del aditivo auxiliar para el proceso es con preferencia una poliamina polimérica que tiene la fórmula general:



en donde:

$R^1$  es un grupo hidrocarbilo alifático de 8 a 24 átomos de carbono;

$R^2$  es un grupo alquileo de 2 a 6 átomos de carbono;

$R^3$  es el grupo  $-R^2-HNR^1$ ;

R es  $R^1$  o un grupo hidrocarbilo-alquileo N-alifático de fórmula  $R^1NHR^2$ ;

a, b y c son enteros de 0-20 y x es 1 o 2; con la condición de que cuando R es  $R^1$  entonces a es un entero de 2 a 20 y  $b=c=0$ , y cuando R es  $R^1NHR^2$  entonces a es 0 y  $b+c$  es un entero de 2 a 20.

Las poliaminas poliméricas que pueden ser usadas adecuadamente en el proceso de la presente invención se describen en la **Patente US3.917.466**, en particular en la **columna 6, línea 42, a columna 9, línea 29**.

41 8 50

-6-

La poliamina polimérica se puede preparar, por ejemplo, calentando una monoamina primaria alifática o una hidrocarbil-alquilendiamina N-alifática con epiclorhidrina en la proporción molar de 1:1 a 1:1,5 a una temperatura de 50 a 100°C en presencia de un disolvente, por ejemplo, una mezcla de xileno e isopropanol, tras lo cual se añade una base fuerte, por ejemplo, hidróxido sódico, y se continúa el calentamiento a 50-100°C durante dos horas aproximadamente. El producto que contiene la poliamina polimérica puede ser separado entonces por decantación, tras lo cual el disolvente se vaporiza de forma instantánea.

La poliamina polimérica es preferentemente el producto de reacción de una hidrocarbil-alquilendiamina N-alifática o de una amina primaria alifática que contiene al menos 8 átomos de carbono y con preferencia al menos 12 átomos de carbono, con epiclorhidrina. Ejemplos de dichas aminas primarias alifáticas son aquellas derivadas de tall oil (resina líquida), sebo, aceite de soja, aceite de coco y aceite de algodón. Se prefiere la poliamina polimérica derivada de la reacción de amina de sebo con epiclorhidrina. Un método para la preparación de dicha poliamina se describe en la **Patente US 3.917.466, columna 12, preparación B.1.0.**

Las reacciones antes descritas de epiclorhidrina con aminas para formar productos poliméricos son bien conocidas y encuentran una amplia aplicación en la tecnología de las resinas epoxi.

Una poliamina polimérica preferida es el producto de reacción de N-sebo-1,3-diaminopropano con epiclorhidrina en una relación molar de 1:1,5. Uno de tales productos de reacción es "Polyflo 130" vendido por Universal Oil Company.

De acuerdo con la presente invención, el componente de ácido sulfónico soluble en aceite del aditivo auxiliar para el proceso es con preferencia cualquier ácido sulfónico soluble en aceite tal como un ácido alcanosulfónico o un ácido alquilarilsulfónico. Un ácido sulfónico útil es ácido sulfónico de petróleo resultante del tratamiento de crudos con ácido sulfúrico.

Los ácidos sulfónicos solubles en aceite preferidos son ácido dodecilbencenosulfónico y ácido dinonilnaftilsulfónico.

De acuerdo con la presente invención, el aditivo auxiliar para el proceso comprende preferentemente de 1 a 25% en peso del copolímero de polisulfona, de 1 a 25% en peso de la poliamina polimérica, de 1 a 25% del ácido sulfónico soluble en aceite y de 25 a 95% en peso de un disolvente. Despreciando el disolvente, el aditivo auxiliar para el proceso comprende preferentemente alrededor de 5-70% en peso de copolímero de polisulfona, 5-70% en peso de poliamina polimérica y 5-70% en peso de ácido sulfónico soluble en aceite; siendo el total de 100% como es lógico.

509  
51

-7-

Disolventes adecuados incluyen compuestos aromáticos, parafínicos y cicloparafínicos. Los disolventes se eligen preferentemente entre benceno, tolueno, xileno, ciclohexano, fueloil, isobutano, queroseno y mezclas de los mismos, por ejemplo.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, el aditivo auxiliar para el proceso se diluye en un diluyente hidrocarbonado convencional que puede ser el mismo o diferente que el disolvente anterior y que con preferencia es butano, pentano o hexano.

Cuando se emplea un diluyente, el aditivo auxiliar para el proceso está presente preferentemente en una cantidad comprendida entre 0,5 y 500 g/l de diluyente, con preferencia entre 5 y 200 g/l de diluyente.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, el peso total de componentes (1), (2), (3), disolvente y diluyente representa esencialmente el 100% del peso del aditivo auxiliar para el proceso.

Una de las composiciones útiles, por ejemplo, consiste en 13,3% en peso de copolímero 1:1 de 1-deceno y dióxido de azufre que tiene una viscosidad intrínseca de 0,05 determinada como anteriormente, 13,3% en peso de "Polyflo 130" (producto de reacción de N-sebo-1,3-diaminopropano con epiclorhidrina en una reacción molar de 1:1,5), 7,4% en peso de ácido dodecilbencilsulfónico o ácido dinonilnaftilsulfónico y 66% en peso de un disolvente aromático que con preferencia es tolueno o queroseno.

Otra composición de utilidad, por ejemplo, consiste en 2 a 7% en peso de copolímero 1:1 de 1-deceno y dióxido de azufre que tiene una viscosidad de 0,05 determinada como anteriormente, 2 a 7% en peso de "Polyflo 130" (producto de reacción de N-sebo-1,3-diaminopropano con epiclorhidrina en una relación molar de 1:1,5), 2 a 8% en peso de ácido dodecilbencilsulfónico o ácido dinonilnaftilsulfónico y 78 a 94% en peso de un disolvente aromático que con preferencia es una mezcla de 10 a 20% en peso de tolueno y 62 a 77% en peso de queroseno.

La composición aditiva de la presente invención (incluyendo el disolvente para la misma) se añade preferentemente al reactor en una cantidad de alrededor de 5 a 200 ppm, más preferentemente de alrededor de 10 a 150 ppm, más especialmente de alrededor de 10 a 100 ppm, basado en el peso de la olefina introducida en el reactor.

Basado en el peso total de solo el polímero de polisulfona, la amina polimérica y el ácido sulfónico soluble en aceite, la concentración preferida del aditivo auxiliar es de alrededor de 0,3 a 70, con preferencia de alrededor de 0,9 a 35 partes en peso por millón de partes en peso de la olefina introducida en el reactor.

El aditivo auxiliar para el proceso se puede añadir continua o intermitentemente al reactor. En el proceso de polimerización contiguo en fase gaseosa de acuerdo con la presente invención, es preferible añadir continuamente el aditivo al reactor.

Se añade una cantidad suficiente del aditivo auxiliar para el proceso para mantener su concentración en el nivel deseado.

Según una modalidad preferida de la presente invención, antes de introducir el catalizador de metaloceno en el reactor, el reactor se carga previamente con dicho aditivo auxiliar para el proceso. Esta carga previa se puede efectuar antes o después de la introducción en el reactor del polímero de nucleación del lecho; sin embargo, es preferible realizar la carga previa exclusivamente en el polímero de nucleación del lecho.

Para la carga previa, la composición aditiva de la presente invención (incluyendo el disolvente para la misma) se añade preferentemente al reactor en una cantidad de alrededor de 2 a 100 ppm, más preferentemente de alrededor de 5 a 50 ppm, basado en el peso del lecho de polímero de nucleación.

Basado en el peso total de solo el polímero de polisulfona, la amina polimérica y el ácido soluble en aceite, la concentración preferida de dicho aditivo es de alrededor de 0,1 a 35, con preferencia de alrededor de 0,5 a 20 partes en peso por millón de partes en peso del lecho de polímero de nucleación.

Según una modalidad preferida de la presente invención, el aditivo auxiliar para el proceso es un material comercializado por Octel con el nombre comercial STADIS, con preferencia STADIS 450 y más especialmente STADIS 425.

Según la presente invención, se proporciona también un proceso para evitar la formación de suciedad durante la (co)polimerización de olefinas en fase gaseosa en un reactor de lecho fluidificado utilizando un catalizador de metaloceno, en presencia de un aditivo auxiliar para el proceso, caracterizado porque el aditivo comprende una mezcla de:

- (1) un copolímero de polisulfona;
- (2) una poliamina polimérica; y
- (3) un ácido sulfónico soluble en aceite.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona además un proceso para mejorar la capacidad de flujo del polímero y/o las características de fluidificación del polímero durante la (co)polimerización en fase gaseosa de olefinas en un reactor de lecho fluidificado utilizando un catalizador de metaloceno y en presencia de un aditivo auxiliar para el proceso, caracterizado porque el aditivo comprende una mezcla de:

- (1) un copolímero de polisulfona;
- (2) una poliamina polimérica; y
- (3) un ácido sulfónico soluble en aceite.

En realidad, sin que ello suponga la confirmación de la siguiente explicación, la Entidad Solicitante cree que la capacidad de flujo del polímero y/o las características de fluidificación del polímero resultan altamente críticas para la utilización de los catalizadores de metalocenos en la polimerización de olefinas en fase gaseosa. Tales hallazgos encuentran un soporte detallado en los siguientes ejemplos.

51 16 52

11 SD  
33

-9-

Por tanto, y como queda reflejado en los ejemplos adjuntos, la presente invención se relaciona también con un (co)polímero de etileno obtenible mediante el proceso de la presente invención, es decir, un proceso de (co)polimerización en fase gaseosa de etileno en un reactor de lecho fluidificado utilizando un catalizador de metalloceno y en presencia de un aditivo auxiliar para el proceso, caracterizado porque el aditivo comprende una mezcla de:

- (1) un copolímero de polisulfona;
- (2) una poliamina polimérica; y
- (3) un ácido sulfónico soluble en aceite.

El proceso según la presente invención es adecuado para la preparación de polímeros en un proceso continuo en lecho fluidificado por gas.

En una modalidad ventajosa de esta invención, el polímero es una poliolefina, preferentemente copolímeros de etileno y/o propileno y/o buteno. Alfa-olefinas preferidas, usadas en combinación con etileno y/o propileno y/o buteno en el proceso de la presente invención son aquellas que tienen de 4 a 8 átomos de carbono. Sin embargo, pueden emplearse, si se desea, cantidades pequeñas de alfa-olefinas que tienen más de 8 átomos de carbono, por ejemplo de 9 a 40 átomos de carbono (por ejemplo, un dieno conjugado). Así, es posible producir copolímeros de etileno y/o propileno y/o buteno con una o más alfa-olefinas C4-C8. Las alfa-olefinas preferidas son but-1-eno, pent-1-eno, hex-1-eno, 4-metilpent-1-eno, oct-1-eno y butadieno. Ejemplos de olefinas superiores que pueden ser copolimerizadas con el monómero primario de etileno y/o propileno, o como sustituto parcial del monómero C4-C8, son dec-1-eno y etilidennorborneno. De acuerdo con una modalidad preferida, el proceso de la presente invención se aplica preferentemente a la preparación de poliolefinas en fase gaseosa por copolimerización de etileno con but-1-eno y/o hex-1-eno y/o 4-metilpent-1-eno.

El proceso según la presente invención se puede emplear para preparar una amplia variedad de productos poliméricos, por ejemplo, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) basado en copolímeros de etileno con but-1-eno, 4-metilpent-1-eno o hex-1-eno y polietileno de alta densidad (HDPE) que puede consistir, por ejemplo, en copolímeros de etileno con una pequeña porción de alfa-olefina superior, por ejemplo, but-1-eno, pent-1-eno, hex-1-eno o 4-metilpent-1-eno.

Cuando se condensa líquido de la corriente gaseosa de reciclo, este puede ser un monómero condensable, por ejemplo, but-1-eno, hex-1-eno, 4-metilpent-1-eno u octeno, usados como comonómero, y/o un líquido condensable inerte opcional, por ejemplo, uno o más hidrocarburos inertes, tales como uno o más alcanos o cicloalcanos C4-C8, en particular, butano, pentano o hexano.

El proceso es particularmente adecuado para la polimerización de olefinas a una presión absoluta comprendida entre 0,5 y 6 MPa y a una temperatura comprendida

53 f2  
SA

-10-

entre 30°C y 130°C. Por ejemplo, para la producción de LLDPE, la temperatura es adecuadamente de 75-90°C y, para HDPE, la temperatura es habitualmente de 80-105°C en función de la actividad del catalizador usado y de las propiedades deseadas en el polímero.

La polimerización se efectúa con preferencia de forma continua en un reactor vertical de lecho fluidificado según técnicas ya conocidas y en una instalación tal como la descrita en la **Solicitud de Patente Europea EP-0 855 411, Patente Francesa No. 2.207.145 o Patente Francesa No.2.335.526**. El proceso de la invención resulta particularmente adecuado para reactores a escala industrial de tamaño muy grande.

En una modalidad, el reactor usado en la presente invención es capaz de producir más de 300 kg/h hasta 80.000 kg/h o más aproximadamente de polímero, con preferencia más de 10.000 kg/h.

La reacción de polimerización se efectúa en presencia de un catalizador de metalloceno.

Ejemplos de catalizadores de metallocenos según la presente invención son normalmente aquellos compuestos de ligando voluminoso-metal de transición derivables de la fórmula:



en donde L es un ligando voluminoso; A es un grupo saliente; M es un metal de transición; y n y m son tales que la valencia del ligando total corresponde a la valencia del metal de transición. Con preferencia, el catalizador es cuatri co-ordenado de manera que el compuesto es ionizable a un estado de carga de 1+.

Los ligandos L y A pueden estar puenteados entre sí y, si están presentes dos ligandos L y/o A, los mismos pueden estar puenteados. El compuesto de metalloceno puede consistir en compuestos totalmente empareados que tienen dos o más ligandos L, los cuales pueden ser ligandos de ciclopentadienilo o ligandos derivados de ciclopentadieno, o bien en compuestos semi-empareados que tienen un ligando L, el cual es un ligando de ciclopentadienilo o un ligando derivado del mismo.

En una modalidad, al menos uno de los ligandos L tiene una multiplicidad de átomos enlazados, preferentemente átomos de carbono, que normalmente consisten en una estructura cíclica tal como, por ejemplo, un ligando de ciclopentadienilo, sustituido o insustituido, o un ligando derivado de ciclopentadienilo o cualquier otro ligando capaz de enlazarse  $\eta$ -5 al átomo de metal del transición. Uno o más ligandos voluminosos pueden estar  $\pi$ -enlazados al átomo de metal de transición. El átomo de metal de transición puede ser un metal de transición del Grupo 4, 5 ó 6 y/o un metal de la serie de los lantánidos y actínidos. Otros ligandos pueden estar enlazados al metal de transición, tal como un grupo saliente, por ejemplo, pero no de forma limitativa, hidrocarbilo, hidrógeno o cualquier otro ligando aniónico univalente. Ejemplos no limitativos de catalizadores de metallocenos y de sistemas catalíticos se ofrecen, por ejemplo, en las **Patentes US Nos. 4.530.914, 5.124.418,**

13  
54  
5

-11-

4.808.561, 4.897.455, 5.278.264, 5.278.119, 5.304.614, todas ellas incorporadas aquí solo con fines de referencia. Igualmente, se citan las descripciones de **EP-A-0 129 368**, **EP-A-0 591 756**, **3P-1-0 520 732**, **EP-A-0 420 436**, **WO 91/04257**, **WO 92/00333**, **WO 93/08221** y **WO 93/08199**, todas ellas también incorporadas aquí solo con fines de referencia.

En el proceso de polimerización de esta invención se pueden emplear varias formas del sistema catalítico del tipo metalloceno. Ejemplos de los desarrollos de catalizadores de metallocenos para la polimerización de etileno se encuentran en las descripciones de las **Patentes US Nos. 4.871.705, 4.937.299 y 5.324.800, 5.017.714 y 5.120. 867**, todas ellas incorporadas aquí solo con fines de referencia. Estas publicaciones describen la estructura de los catalizadores de metallocenos e incluyen alumoxano como el co-catalizador. Existe una variedad de métodos para la preparación de alumoxano, para los cuales se describen ejemplos no limitativos en las **Patentes US Nos. 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031 y EP-A-0 561 476, EP-BI-0 279 586, EP-A-0 594 218 y WO 94/10180**, todas ellas incorporadas aquí solo con fines de referencia.

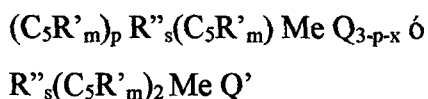
Además, el componente de catalizador de metalloceno de la invención puede ser un compuesto de monociclopentadienilo conteniendo heteroátomo. Este heteroátomo se activa por un alumoxano, por un activador de la ionización, por un ácido de Lewis o por una combinación de los mismos, para formar un sistema catalítico activo en la polimerización. Estos tipos de sistemas catalíticos se describen, por ejemplo, en las **Publicaciones Internacionales PCT WO 92/00333, WO 94/07928 WO 91/04254, WO 94/03506, Pat. US Nos. 5.057.475, 5.096.867, 5.055.438, 5.198.401, 5.227.440 y 5.264.405 y EP-A-0 420 436** todas ellas incorporadas aquí solo con fines de referencia. Además, los catalizadores de metallocenos útiles en esta invención pueden incluir componentes catalíticos que no contienen ciclopentadienilo, o bien ligandos auxiliares tales como boroles o carbóridos en combinación con un metal de transición. Por otro lado, no se encuentra más allá del alcance de la invención el que los catalizadores y los sistemas catalíticos puedan ser aquellos descritos en las **Patentes US Nos. 5.064.802, 5.149.819, 5.243.001, 5.239.022, 5.276.208, 5.296.434, 5.321.106, 5.329.031 y 5.304.614, publicaciones PCT WO 93/08221 y WO 93/08199 y EP-A-0 578 838**, todas ellas incorporadas aquí solo con fines de referencia.

El componente de metal de transición preferido del catalizador de la invención son aquellos del Grupo 4, en particular zirconio, titanio y hafnio. El metal de transición puede encontrarse en cualquier estado de oxidación, preferentemente en un estado de oxidación de +2, +3 ó +4 ó una mezcla de los mismos.

Para los fines de la presente invención el término "metalloceno" se define como conteniendo una o más mitades ciclopentadienilo o ciclopentadienilo insustituido o

sustituido en combinación con un metal de transición. Según una modalidad, el componente catalítico de metalloceno viene representado por la fórmula general  $(C_p)_m MR_n R'_p$  en donde al menos uno de  $C_p$  es un anillo ciclopentadienilo insustituido o, preferentemente, sustituido, simétrica o asimétricamente sustituido; M es un metal del Grupo 4, 5 ó 6; R y R' se eligen independientemente entre halógeno, un grupo hidrocarbilo o grupos hidrocarboxilo que tienen 1-20 átomos de carbono o combinaciones de los mismos;  $m = 1-3$ ,  $n = 0-3$ ,  $p = 0-3$ ; y la suma de  $m+n+p$  es igual al estado de oxidación de M, preferentemente  $m = 2$ ,  $n = 1$  y  $p = 1$ . El  $C_p$  puede estar sustituido con una combinación de sustituyentes, los cuales pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos no limitativos de sustituyentes incluyen hidrógeno o un radical alquilo o alqueno lineal, ramificado o cíclico o un radical arilo, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono. Además, el  $C_p$  puede consistir en un sistema de anillo sustituido o insustituido tal como una mitad indenilo, una mitad benzindenilo, una mitad fluorenilo y similares.

En otra modalidad, el componente catalítico de metalloceno viene representado por las fórmulas:



en donde Me es un metal de transición del Grupo 4, 5 ó 6, al menos uno de  $C_5R'_m$  es un ciclopentadienilo sustituido, cada  $R'$ , que pueden ser iguales o diferentes, es hidrógeno, alquilo, alqueno, arilo, alquilarilo o arilalquilo con 1 a 20 átomos de carbono o bien dos átomos de carbono unidos conjuntamente pueden formar parte de un anillo o anillos sustituidos o insustituidos que tienen de 4 a 20 átomos de carbono,  $R''$  consiste en uno o más o en una combinación de un radical que contiene átomos de germanio, silicio, fósforo o nitrógeno y que puentea dos anillos  $(C_5R'_m)$  o que puentea un anillo  $(C_5R'_m)$  con Me, cuando  $p=0$  y  $x=1$ , y de otro modo "x" es siempre igual a 0, cada Q, que pueden ser iguales o diferentes, consiste en un radical arilo, alquilo, alqueno, alquilarilo o arilalquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, halógeno o alcóxidos, Q' es un radical alquilideno que tiene 1-20 átomos de carbono, s es 0 ó 1 y cuando s es 0, m es 5 y p es 0, 1 ó 2 y cuando s es 1, m es 4 y p es 1.

Los catalizadores de metallocenos usados en la presente invención se emplean preferentemente junto con un cocatalizador o activador. Los términos "cocatalizadores" y "activadores" se emplean de forma intercambiable y se definen como cualquier compuesto o componente que pueda activar un compuesto de ligando voluminoso-metal de transición o un metalloceno, como se ha definido anteriormente. Dentro del alcance de esta invención queda contemplado el uso de alumoxano como activador y/o también el uso de activadores ionizantes, neutros o iónicos, o compuestos tales como precursores de tri(n-butil)amonio tetra(pentafluorfenil)boro o trisperfluor fenil boro-metaloide, los cuales ionizan al compuesto de metalloceno neutro. Dichos compuestos ionizantes pueden contener un protón

activo o algún otro catión asociado con, pero no coordinado o solo sueltamente coordinado, el ión restante del compuesto ionizante. Dichos compuestos y similares se describen en EP-A-0 570 982, EP-A-0 520 732, EP-A-0 495 375, EP-A-0 426 637, EP-A-500 944, EP-A-0 277 003, y EP-A-0 277 044, y Pat. Nos. US 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197 y 5.241.925, todas ellas incorporadas aquí solo con fines de referencia. En la invención queda contemplado también el uso de combinaciones de activadores, por ejemplo, alumoxano y activadores ionizantes en combinación, véase, por ejemplo, WO 94/07928.

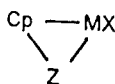
En otra modalidad de la invención, en el sistema catalítico de la invención se pueden combinar dos o más componentes catalíticos de metalocenos. Por ejemplo, los catalizadores mixtos descritos en la Patente US No. 5.281.679 incorporada aquí solo con fines de referencia. Igualmente, en otra modalidad de la invención, se puede combinar al menos un catalizador de metaloceno con un catalizador o sistema catalítico no consistente en metaloceno o consistente en un catalizador Ziegler-Natta tradicional. Ejemplos no limitativos se describen en las Patentes US Nos. 4.701.432, 5.124.418, 5.077.255 y 5.183.867, todas ellas incorporadas aquí solo con fines de referencia.

Para los fines de la presente invención, los términos "vehículo" o "soporte" se emplean de forma intercambiable y pueden consistir en cualquier material de soporte, preferentemente un material de soporte poroso, tal como, por ejemplo, talco, óxidos inorgánicos, cloruros inorgánicos, por ejemplo cloruro de magnesio, y materiales de soporte resinosos tales como poliestireno o poliestireno divinilbenceno poliolefinas o compuestos poliméricos o cualquier otro material de soporte orgánico y similares, o mezclas de los anteriores.

El sistema catalítico de la invención se puede preparar de varias formas diferentes. Según una modalidad, el catalizador está sin soportar, véase Pat. US No. 5.317.036 y EP-A-0 593 083, incorporadas aquí solo con fines de referencia. En la modalidad preferida, el sistema catalítico de la invención está soportado. Ejemplos de sistemas catalíticos soportados usados en la invención se describen en las Patentes US Nos. 4.937.217, 4.912.075, 4.935.397, 4.937.301, 4.914.253, 5.008.228, 5.086.025, 5.147.949, 4.808.561, 4.897.455, 4.701.432, 5.238.892, 5.240.894, 5.332.706 y WO 95/10542 publicada el 20 de abril de 1995, WO 95/07939 publicada el 3 de marzo de 1995, WO 94/26793 publicada el 24 de noviembre de 1994 y WO 95/12622 publicada el 11 de mayo de 1995.

De acuerdo con una modalidad más preferida de la presente invención, la composición de catalizador de metaloceno comprende:

- A) un soporte inerte;
- B) un complejo de metal de los Grupos 4-10 correspondiente a la fórmula:



en donde M es un metal de uno de los Grupos 4 a 10 de la Tabla Periódica de los Elementos, que se encuentra en el estado de oxidación formal de +2 o +4;

Cp es un grupo ligando aniónico  $\pi$ -enlazado;

Z es una mitad divalente enlazada a Cp y enlazada a M por enlaces covalentes o coordinados/covalentes, que comprende boro o un elemento del Grupo 14 de la Tabla Periódica de los Elementos y que también comprende nitrógeno, fósforo, azufre u oxígeno;

X es un grupo de ligando diénico conjugado neutro que tiene hasta 60 átomos o un derivado dianiónico del mismo; y

C) un cocatalizador iónico capaz de convertir el complejo metálico a un catalizador activo en la polimerización.

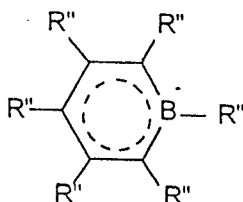
Complejos metálicos adecuados pueden ser aquellos derivados de cualquier metal de transición, preferentemente de metales del Grupo 4 que se encuentra en el estado de oxidación formal de +2 o +4. Compuestos preferidos incluyen complejos metálicos de geometría constreñida que contienen un grupo ligando aniónico  $\pi$ -enlazado, el cual puede ser un grupo ligando aniónico  $\pi$ -enlazado deslocalizado, cíclico o no cíclico. Ejemplos de tales grupos de ligandos aniónicos  $\pi$ -enlazados son grupos dienilo cíclicos o no cíclicos, conjugados o no conjugados, grupos alilo, grupos boratabenceno y grupos areno. Por el término  $\pi$ -enlazado se quiere dar a entender que el grupo ligando está enlazado al metal de transición por medio de electrones deslocalizados presentes en un enlace  $\pi$ .

Cada átomo del grupo  $\pi$ -enlazado deslocalizado puede estar independientemente sustituido con un radical elegido del grupo consistente en hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, halohidrocarbilo, radicales conteniendo heteroátomos del Grupo 15 ó 16, radicales metaloides hidrocarbilo-sustituidos en donde el metaloide se elige del Grupo 14 de la Tabla Periódica de los Elementos, y en donde dichos radicales metaloides hidrocarbilo-sustituidos pueden estar sustituidos además con una mitad que contiene heteroátomos del Grupo 15 ó 16. Dentro de término "hidrocarbilo" quedan incluidos los radicales alquilo lineales, ramificados y cíclicos C1-C20, los radicales aromáticos C6-C20, los radicales aromáticos alquil-sustituidos C7-C20 y los radicales alquilo aril-sustituidos

C7-C20. Además, dos o más de tales radicales pueden formar conjuntamente un sistema de anillos condensados, incluyendo sistemas de anillos condensados parcial o totalmente hidrogenados, o bien pueden formar un metalociclo con el metal. Radicales organometaloides hidrocarbilo-sustituídos adecuados incluyen radicales organometaloides mono-, di- y tri-sustituídos de elementos de Grupo 14 en donde cada uno de los grupos hidrocarbilo contiene de 1 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de radicales organometaloides hidrocarbilo-sustituídos adecuados incluyen grupos trimetilsililo, trietilsililo, etildimetilsililo, metildietilsililo, trifenilgermilo y trimetilgermilo. Ejemplos de metales conteniendo heteroátomos del Grupo 15 ó 16 incluyen mitades amina, fosfina, éter o tioéter o derivados divalentes de las mismas, por ejemplo grupos amida, fosfuro, éter o tioéter enlazados al metal de transición o al metal de los lantánidos y enlazados al grupo hidrocarbilo o al grupo que contiene metaloide hidrocarbilo-sustituído.

Ejemplos de grupos  $\pi$ -enlazados aniónicos, deslocalizados, incluyen, pero no de forma limitativa, grupos ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo, tetrahydroindenilo, tetrahydrofluorenilo, octahydrofluorenilo, pentadienilo, dimetilciclohexadienilo, dimetildihydroantraceno, dimetilhexahydroantraceno, dimetildecahydroantraceno y borata benceno como así como sus derivados hidrocarbilo C1-C10-sustituídos o sus derivados hidrocarbilo C1-C10-sustituídos silil-sustituídos. Grupos  $\pi$ -enlazados aniónicos, deslocalizados preferidos, son ciclopentadienilo, tetrametilciclopentadienilo, indenilo, 2,3-dimetilindenilo, fluorenilo, 2-metilindenilo, 2-metil-4-fenilindenilo, tetrahydrofluorenilo, octahydrofluorenilo, tetrahydroindenilo, 2-metil-s-indaceno, 3-(N-pirrolidinil)indenilo y ciclopenta(l)fenantreno.

Los boratabencenos son ligandos aniónicos consistentes en análogos a benceno conteniendo boro. Los mismos son ya conocidos en la técnica y han sido descritos por G. Herberich, et al., en *Organometallics*, 1995, 14, I, 471-480. Los boratabencenos preferidos corresponden a la fórmula:

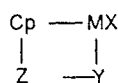


59 4  
60

-16-

en donde cada R" se elige independientemente del grupo consistente en radicales hidrocarbilo, sililo o germilo, teniendo cada uno de dichos R" hasta 20 átomos de no hidrógeno y estando opcionalmente sustituidos por un grupo que contiene un elemento del Grupo 15 ó 16. En los complejos que implican a derivados divalentes de dichos grupos  $\pi$ -enlazados deslocalizados, un átomo de los mismos está enlazado, por medio de un enlace covalente o de un grupo divalente covalentemente enlazado, a otro átomo del complejo, formando con ello un sistema puenteado.

Una clase preferida de dichos complejos de coordinación de metales del Grupo 4, usados según la presente invención, corresponde a la fórmula:

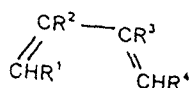


en donde:

Cp es un grupo aniónico  $\pi$ -enlazado, deslocalizado, que está enlazado a M, conteniendo hasta 50 átomos de no hidrógeno;

M es un metal del Grupo 4 de la Tabla Periódica de los Elementos en el estado de oxidación formal de +2 o +4;

X es un dieno conjugado C4-30 representado por la fórmula:



en donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son cada uno independientemente hidrógeno o un radical aromático, aromático sustituido, aromático condensado, aromático

60 61

-17-

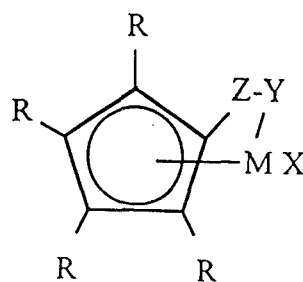
condensado sustituido, alifático, alifático sustituido, aromático conteniendo heteroátomos, aromático condensado conteniendo heteroátomos o sililo;

Y es -O-, -S-, -NR- o -PR-; y

Z es SiR<sub>2</sub>, CR<sub>2</sub>, SiR<sub>2</sub>SiR<sub>2</sub>, CR<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>, CR=CR, CR<sub>2</sub>SiR<sub>2</sub> o GeR<sub>2</sub>, BR<sub>2</sub>, B(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, BR<sub>2</sub>BR<sub>2</sub>, B(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>B(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,

en donde R es, en cada aparición, independientemente, seleccionado del grupo consistente en hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, ciano, halo y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R hasta 20 átomos de no hidrógeno, o en donde grupos R adyacentes forman conjuntamente un derivado divalente (es decir, un grupo hidrocarbadiilo, siladiilo o germadiilo) formando con ello un sistema de anillos condensados.

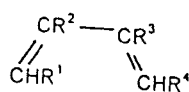
Una clase más preferida de complejos de coordinación de metales del Grupo 4, usados según la presente invención, corresponde a la fórmula:



en donde:

M es titanio o zirconio en el estado de oxidación formal de +2 ó +4;

X es un dieno conjugado C<sub>5</sub>-30 representado por la fórmula:



en donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son cada uno, independientemente, hidrógeno o un radical aromático, aromático sustituido, aromático condensado, aromático

condensado sustituido, alifático, alifático sustituido, aromático conteniendo heteroátomos, aromático condensado conteniendo heteroátomos o sililo;

Y es -O-, -S-, -NR\* o -PR\*; y

Z es SiR\*<sub>2</sub>, CR\*<sub>2</sub>, SiR\*<sub>2</sub>SiR\*<sub>2</sub>, CR\*<sub>2</sub>CR\*<sub>2</sub>, CR\*=CR\*, CR\*<sub>2</sub>SiR\*<sub>2</sub> o GeR\*<sub>2</sub>,

R y R\* en cada aparición, se eligen, independientemente, del grupo consistente en hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, ciano, halo y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R hasta 20 átomos de no hidrógeno, o bien grupos R adyacentes forman conjuntamente un derivado divalente (es decir, un grupo hidrocarbadiilo, siladiilo o germadiilo) formando con ello un sistema de anillos condensados.

Ejemplos ilustrativos de complejos de metales del Grupo 4 que pueden ser usados en la práctica de la presente invención incluyen:

(terc-butilamido)(tetrametil- $\eta^5$ -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio(II)1,4-difenil-1,3-butadieno,

(terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio(II)1,4-difenil-1,3-butadieno,

(terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio(IV)1,3-butadieno,

(terc-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio(II)1,4-difenil-1,3-butadieno,

(terc-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio(IV)1,3-butadieno,

(terc-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio(II)1,3-pentadieno,

(terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio(II)1,3-pentadieno,

(terc-butilamido)(2-metil-4-fenilindenil)dimetilsilanotitanio(II)1,4-difenil-1,3-butadieno,

(terc-butilamido)(tetrametil- $\eta^5$ -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio(IV)1,3-butadieno,

(terc-butilamido)(tetrametil- $\eta^5$ -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio(II)1,4-dibencil-1,3-butadieno,

(terc-butilamido)(tetrametil- $\eta^5$ -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio(II)2,4-hexadieno,

(terc-butilamido)(tetrametil- $\eta^5$ -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio(II)3-metil-1,3-pentadieno,

(terc-butilamido)(tetrametilciclopentadienil)dimetilsilanotitanio1,3-pentadieno,

(terc-butilamido)(3-(N-pirrolidinil)inden-1-il)dimetilsilanotitanio1,3-pentadieno,

(terc-butilamido)(3-metil-s-indacen-1-il)dimetilsilanotitanio1,3-pentadieno, y

(terc-butilamido)(3,4-ciclopenta(1)fenantren-2-il)dimetilsilanotitanio1,4-difenil-1,3-butadieno.

Cocatalizadores activantes adecuados de utilidad en la presente invención incluyen compuestos formadores de iones (incluyendo el uso de tales compuestos bajo condiciones oxidantes), especialmente el uso de sales de amonio, fosfonio, oxonio, carbonio, sililio, sulfonio o ferrocenio de aniones no coordinantes, compatibles, ácidos de Lewis, tal como compuestos del Grupo 13 sustituidos con hidrocarbilo C1-30, en especial

62 24  
63

compuestos de tri(hidrocarbilo)aluminio- o tri(hidrocarbilo)boro y sus derivados halogenados (incluyendo los derivados perhalogenados), que tienen de 1 a 20 átomos de carbono en cada grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado, más especialmente compuestos de tri(aril)boro perfluorados y más particularmente tris(pentafluorfenil)borano, y combinaciones de los anteriores cocatalizadores activantes. Los cocatalizadores activantes anteriores han sido descritos ya con respecto a diferentes complejos metálicos en las siguientes referencias: **Patentes US 5.132.380, 5.153.157, 5.064.802, 5.321.106, 5.721.185 y 5.350.723.**

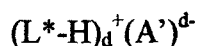
También se pueden emplear combinaciones de ácidos de Lewis, en especial la combinación de un compuesto de trialquilaluminio que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en cada grupo alquilo y un compuesto de tri(hidrocarbilo)boro halogenado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono en cada grupo hidrocarbilo, en particular tris(pentafluorfenil)borano, otras combinaciones de dichas mezclas de ácidos de Lewis con un alumoxano polimérico u oligomérico y combinaciones de un solo ácido de Lewis neutro, en especial tris(pentafluorfenil)borano, con un alumoxano polimérico u oligomérico.

Compuestos iónicos adecuados útiles como cocatalizadores en una modalidad de la presente invención comprenden un catión que es un ácido de Bronsted capaz de donar un protón, y un anión no coordinante compatible A<sup>-</sup>. Tal y como aquí se emplea, el término "no coordinante" significa un anión o sustancia que no se coordina al complejo precursor que contiene metal del Grupo 4 ni al derivado catalítico del mismo, o que solo se coordina débilmente a tales complejos, permaneciendo con ello lo suficientemente lábiles para ser desplazado por una base de Lewis tal como un monómero olefínico. Un anión no coordinante se refiere concretamente a un anión que, cuando está funcionando como un anión compensador de carga en un complejo metálico aniónico, no transfiere un sustituyente aniónico o fragmento del mismo a dicho catión, formando con ello complejos neutros. Los "aniones compatibles" son aniones que no se degradan hasta neutralidad cuando se descompone el complejo inicialmente formado y que no interfieren con la posterior polimerización deseada o con otros usos del complejo.

Aniones preferidos son aquellos que contienen un complejo de coordinación que comprende uno o más átomos de metales o metaloides portadores de carga, cuyo anión es capaz de compensar la carga de la especie catalítica activa (el catión metálico) que puede formarse cuando se combinan los dos componentes. Igualmente, dicho anión deberá ser lo suficientemente lábil para ser desplazado por compuestos olefínicos, diolefínicos y acetilénicamente insaturados u otras bases de Lewis tales como éteres o nitrilos. Metales adecuados incluyen, pero no de forma limitativa, aluminio, oro y platino. Metaloides adecuados incluyen, pero no de forma limitativa, boro, fósforo y silicio. Los compuestos que contienen aniones que comprenden complejos de coordinación conteniendo un solo átomo de metal o metaloide son, como es lógico, bien conocidos y muchos de ellos son

comercialmente disponibles, en particular aquellos compuestos que contienen un solo átomo de boro en la porción aniónica.

Preferentemente, dichos cocatalizadores se pueden representar por la siguiente fórmula general:



en donde:

$L^*$  es una base de Lewis neutra;

$(L^*-H)^+$  es un ácido de Bronsted;

$A'^{d-}$  es un anión no coordinante, compatible, que tiene una carga de  $d^-$ ; y

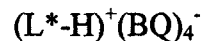
$d$  es un entero de 1 a 3.

Más preferentemente,  $A'^{d-}$  corresponde a la fórmula:  $[M^*Q_4]^{d-}$

en donde:

$M^*$  es boro o aluminio en el estado de oxidación formal de +3; y

$Q$  en cada aparición se elige, independientemente, entre radicales hidruro, dialquilamido, haluro, hidrocarbilo, halohidrocarbilo, halocarbilo, hidrocarbilo, hidrocarbilo hidrocarbilo, hidrocarbilo organometal-sustituido, hidrocarbilo organometaloide-sustituido, hidrocarbilo organometal-sustituido, halohidrocarbilo, hidrocarbilo halohidrocarbilo-sustituido, hidrocarbilo halocarbilo-sustituido y sililhidrocarbilo halo-sustituido (incluyendo radicales hidrocarbilo perhalogenados, hidrocarbilo perhalogenados y sililhidrocarbilo perhalogenados), teniendo dicho  $Q$  hasta 20 átomos de carbono, con la condición de que en no más de una aparición  $Q$  sea haluro. Ejemplos de grupos  $Q$  adecuados se describen en la **Patente US 5.296.433** y en **WO 98/27119**, así como en otras referencias. En una modalidad más preferida,  $d$  es 1, es decir, el contra-ión tiene una sola carga negativa y es  $A'^-$ . Los cocatalizadores activantes que comprenden boro y que son particularmente útiles en la preparación de los catalizadores de esta invención pueden ser representados por la siguiente fórmula general:



en donde:

$L^*$  se define como anteriormente;

$B$  es boro en un estado de oxidación formal de 3; y

$Q$  es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbilo, hidrocarbilo organometal-sustituido, hidrocarbilo fluorado, hidrocarbilo fluorado o sililhidrocarbilo fluorado de hasta 20 átomos de no hidrógeno, con la condición de que en no más de una aparición  $Q$  sea hidrocarbilo.

Más preferentemente,  $Q$  es, en cada aparición, un grupo arilo fluorado o un grupo dialquilaluminiooxifenilo, en especial un grupo pentafluorfenilo o un grupo dietilaluminiooxifenilo.

64 <sup>23</sup>  
65

-21-

Ejemplos ilustrativos, pero no limitativos, de compuestos de boro que pueden ser usados como cocatalizador activante en la preparación de los catalizadores mejorados de esta invención, son sales de amonio tri-sustituidas tales como:

tetrafenilborato de trimetilamonio,  
tetrafenilborato de metildioctadecilamonio,  
tetrafenilborato de trietilamonio,  
tetrafenilborato de tripropilamonio,  
tetrafenilborato de tri(n-butil)amonio,  
tetrafenilborato dimetiltetradeciladecilamonio,  
tetrafenilborato de N,N-dimetilanilinio,  
tetrafenilborato de N,N-dietilanilinio,  
tetrafenilborato de N,N-dimetil(2,4,6-trimetilanilinio),  
tetraquis(pentafluorfenil)borato de trimetilamonio,  
tetraquis(pentafluorfenil)borato de metilditradecilamonio,  
tetraquis(pentafluorfenil)borato de metildioctadecilamonio,  
tetraquis(pentafluorfenil)borato de trietilamonio  
tetraquis(pentafluorfenil)borato de tripropilamonio  
tetraquis(pentafluorfenil)borato de tri(n-butil)amonio  
tetraquis(pentafluorfenil)borato de tri(sec-butil)amonio  
tetraquis(pentafluorfenil)borato de N,N-dimetilanilinio,  
tetraquis(pentafluorfenil)borato de N,N-dietilanilinio,  
tetraquis(pentafluorfenil)borato de N,N-dimetil(2,4,6-trimetilanilinio),  
tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorfenil)borato de trimetilamonio  
tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorfenil)borato de trietilamonio,  
tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorfenil)borato de tripropilamonio,  
tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorfenil)borato de tri(n-butil)amonio,  
tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorfenil)borato de dimetil(t-butil)amonio,  
tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorfenil)borato de N,N-dimetilanilinio,  
tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorfenil)borato de N,N-dietilanilinio, y  
tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorfenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio).

Sales de dialquilamonio tales como:

tetraquis(pentafluorfenil)borato de dioctadecilamonio,  
tetraquis(pentafluorfenil)borato de ditradecilamonio, y  
tetraquis(pentafluorfenil)borato de dicitclohexilamonio.

Sales de fosfonio tri-sustituidas tales como:

tetraquis(pentafluorfenil)borato de trifenilfosfonio,  
tetraquis(pentafluorfenil)borato de metildioctadecilfosfonio, y  
tetraquis(pentafluorfenil)borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfonio.

85.29  
66

-22-

Se prefieren aquellos cocatalizadores referidos en esta descripción como sales de armeenio de aniones conteniendo boro, más particularmente sales de triamonio, conteniendo 1 ó 2 grupos alquilo C14-C20 en el catión amonio, y aniones que consisten en tetraquispentafluorfenilborato. Cocatalizadores de sales de armeenio especialmente preferidos son:

tetraquis(pentafluorfenil)borato de metildi(octadecil)amonio y

tetraquis(pentafluorfenil)borato de metildi(tetradecil)amonio, o mezclas incluyendo los mismos. Dichas mezclas incluyen cationes amonio protonados derivados de aminas que comprenden dos grupos alquilo C14, C16 o C18 y un grupo metilo. Dichas aminas son referidas aquí como armeenos y sus derivados catiónicos son referidos como cationes armeenio. Tales compuestos son suministrados por Witco Corp. con el nombre comercial Kemamine™ T9701 y por Akzo-Nobel con el nombre comercial Armeen™ M2HT.

Otra sal de amonio adecuada, para utilizarse especialmente en composiciones de catalizadores heterogéneos, es la formada por la reacción de un compuesto de organometal u organometaloide, especialmente un compuesto de tri(alquil C1-6)aluminio, con una sal de amonio de un compuesto de hidroxiariltris(fluoraril)borato. El compuesto resultante es un compuesto de organometaloxiariltris(fluoraril)borato que en general es insoluble en líquidos alifáticos. Normalmente, tales compuestos se precipitan convenientemente sobre materiales de soporte, tales como sílice, alúmina o sílice pasivada con trialquilaluminio, para formar una mezcla cocatalítica soportada. Ejemplos de compuestos adecuados incluyen el producto de reacción de un compuesto de tri(alquil C1-6)aluminio con la sal de amonio de hidroxiariltris(fluoraril)borato. Ejemplos de grupos fluorarilo incluyen perfluorfenilo, perfluornaftilo y perfluorbifenilo.

Hidroxiariltris(fluoraril)boratos particularmente preferidos incluyen las sales de amonio, en especial las anteriores sales de armeenio de:

- (4-dimetilaluminiooxi-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,
- (4-dimetilaluminiooxi-3,5-di(trimetilsilil)-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,
- (4-dimetilaluminiooxi-3,5-di(t-butil)-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,
- (4-dimetilaluminiooxi-1-bencil)tris(pentafluorfenil)borato
- (4-dimetilaluminiooxi-3-metil-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,
- (4-dimetilaluminiooxi-tetrafluor-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,
- (5-dimetilaluminiooxi-2-naftil)tris(pentafluorfenil)borato
- 4-(4-dimetilaluminiooxi-1-fenil)feniltris(pentafluorfenil)borato
- 4-(2-(4-(dimetilaluminiooxifenil)propano-2-il)feniloxi)tris(pentafluorfenil)borato,
- (4-dietilaluminiooxi-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,
- (4-dietilaluminiooxi-3,5-di(trimetilsilil)-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,
- (4-dietilaluminiooxi-3,5-di(t-butil)-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,

66 25  
67

-23-

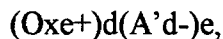
(4-dietilaluminiooxi-1-bencil)tris(pentafluorfenil)borato,  
(4-dietilaluminiooxi-3-metil-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,  
(4-dietilaluminiooxi-tetrafluor-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,  
(5-dietilaluminiooxi-2-naftil)tris(pentafluorfenil)borato  
4-(4-dietilaluminiooxi-1-fenil)feniltris(pentafluorfenil)borato  
4-(2-(4-(dietilaluminiooxifenil)propano-2-il)feniloxi)tris(pentafluorfenil)borato,  
(4-diisopropilaluminiooxi-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,  
(4-diisopropilaluminiooxi-3,5-di(trimetilsilil)-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,  
(4-diisopropilaluminiooxi-3,5-di(t-butil)-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,  
(4-diisopropilaluminiooxi-1-bencil)tris(pentafluorfenil)borato,  
(4-diisopropilaluminiooxi-3-metil-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,  
(4-diisopropilaluminiooxi-tetrafluor-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,  
(5-diisopropilaluminiooxi-2-naftil)tris(pentafluorfenil)borato  
4-(4-diisopropilaluminiooxi-1-fenil)feniltris(pentafluorfenil)borato  
4-(2-(4-(diisopropilaluminiooxifenil)propano-2-il)feniloxi)tris(pentafluorfenil)borato,

Un compuesto de amonio especialmente preferido es:

(4-dietilaluminiooxi-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato de  
metildi(tetradecil)amonio,  
(4-dietilaluminiooxi-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato de  
metildi(hexadecil)amonio,  
(4-dietilaluminiooxi-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato de  
metildi(octadecil)amonio,  
y mezclas de los mismos.

Los anteriores complejos son descritos en **WO 96/28480**, la cual es equivalente a la **Solicitud USSN 08/610.647**, presentada el 4 de marzo de 1996, y en **WO 98/27119** presentada el 18 de diciembre de 1996.

Otro cocatalizador activante adecuado comprende una sal de un agente oxidante catiónico y un anión no coordinante compatible, representada por la fórmula:



en donde:

Oxe<sup>+</sup> es un agente oxidante catiónico que tiene una carga de e<sup>+</sup>

e es un entero de 1 a 3; y

A'd<sup>-</sup> y d se definen como anteriormente.

Ejemplos de agentes oxidantes catiónicos incluyen: ferrocenio, ferrocenio hidrocarbilo-sustituido, Ag<sup>+</sup> o Pb<sup>2+</sup>. Modalidades preferidas de A'd<sup>-</sup> son aquellos aniones previamente definidos con respecto a los cocatalizadores activantes que contiene ácidos de Bronsted, en especial tetraquis(pentafluorfenil)borato.

Otro cocatalizador activante adecuado comprende un compuesto que es una sal de un ión carbenio y anión no coordinante compatible, representada por la fórmula:



en donde:

$C^+$  es un ión carbenio C1-20; y

$A'$  es un anión no coordinante compatible que tiene una carga de  $-1$ . Un ión carbenio preferido es el catión tritilo, es decir trifenilmetilio.

Otro cocatalizador activante adecuado comprende un compuesto que es una sal de un ión sililio y un anión no coordinante compatible, representada por la fórmula:



en donde:

R es hidrocarbilo C1-10;

$X'$  es una base de Lewis;

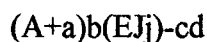
n es 0, 1 ó 2; y

$A'$  se define como anteriormente.

Cocatalizadores activantes preferidos a base de sales de sililio son: tetraquispentafluorfenilborato de trimetilsililio, tetraquispentafluorfenilborato de trietilsililio y sus aductos éter-sustituídos. Las sales de sililio han sido ya descritas genéricamente en J. Chem Soc. Chem. Comm. 1993, 383-384 y por Lambert, J.B., et al., Organometallics, 1994, 13, 2430-2443. El uso de dichas sales de sililio como cocatalizadores activantes para catalizadores para la polimerización por adición se reivindica en USP 5.625.087.

Ciertos complejos de alcoholes, mercaptanes, silanoles y oximas con tris(pentafluorfenil)borano son también catalizadores eficaces y se pueden emplear de acuerdo con la presente invención. dichos cocatalizadores se describen en USP 5.296.433.

En una modalidad preferida, el cocatalizador comprenderá un compuesto correspondiente a la fórmula:



en donde:

A es un catión de carga  $+a$ ;

E es un grupo aniónico de 1 a 30 átomos de carbono, sin tener en cuenta los átomos de hidrógeno, conteniendo además dos o más puntos de bases de Lewis;

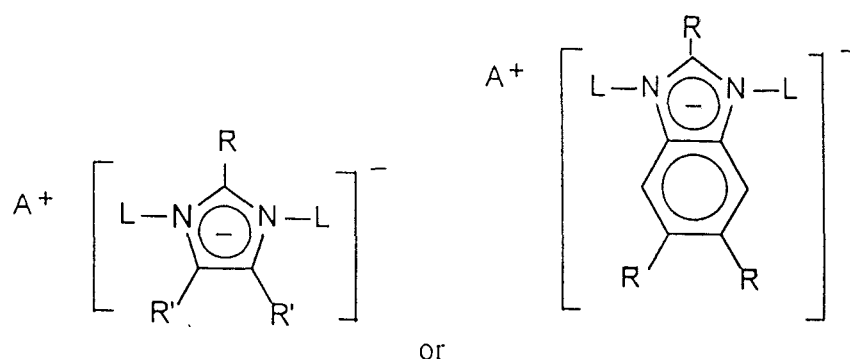
J en cada aparición es, independientemente, un ácido de Lewis coordinado a por lo menos un punto de base de Lewis de E, y opcionalmente dos o más de tales grupos J pueden estar unidos entre sí en una mitad que tiene una múltiple funcionalidad ácida de Lewis;

j es un número de 2 a 12; y

27  
68

a, b, c y d son enteros de 1 a 3, con la condición de que a x b es igual a c x d. Dichos compuestos se describen y reivindican en USSN 09/251664 presentada el 17 de febrero de 1999.

Ejemplos de cocatalizadores de esta clase, bastante más preferidos, son los aniones de imidizolida sustituidos que tienen las siguientes estructuras:



en donde:

A<sup>+</sup> se define como anteriormente y con preferencia es un catión de trihidrocarbílamonio conteniendo 1 ó 2 grupos alquilo C10-40, en especial el catión metildiocetadecílamonio;

R' es elegido, en cada aparición, independientemente, del grupo consistente en hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, ciano, halo y combinaciones de los mismos, teniendo cada uno de dichos R' hasta 30 átomos de no hidrógeno (en especial metilo o un grupo hidrocarbilo C10 ó superior); y

L es un compuesto de trisfluorarilboro o trisfluorarilaluminio que contiene 3 grupos fluorarilo C6-20, en especial grupos pentafluorfenilo.

La relación molar de catalizador/cocatalizador usada oscila preferentemente entre 1:10 y 10:1, en particular entre 1:5 y 5:1 y más especialmente entre 1:1,5 y 1,5:1. Con preferencia, el catalizador y el cocatalizador activante están presentes en el soporte en una cantidad de 5 a 200, más preferentemente de 10 a 75 micromoles por gramo de soporte.

Soportes preferidos para usarse en la presente invención incluyen sílices, alúminas, aluminosilicatos y mezclas de los mismos, todos ellos altamente porosos. El material de soporte más preferido es la sílice. El material de soporte puede estar en forma granulada, aglomerada, pelletizada o en cualquier otra forma física. Materiales adecuados

28  
69. 70

-27-

$R^1$  es independientemente, en cada aparición, hidruro o  $R^\#$ ;

$R^2$  es hidruro,  $R^\#$  o  $OR^\#$ ;

$R^\#$  es en cada aparición elegido, independientemente, del grupo consistente en hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, teniendo dichos  $R^\#$  hasta 20 átomos de no hidrógeno;

$x'$  es 2 ó 3;

$y'$  es 0 o 1;

y la suma de  $x'$  e  $y'$  es 3.

Ejemplos de grupos  $R^1$  y  $R^2$  adecuados incluyen metilo, metoxi, etilo, etoxi, propilo (todos los isómeros), propoxi (todos los isómeros), butilo (todos los isómeros), butoxi (todos los isómeros), fenilo, fenoxi, bencilo y benciloxi. Con preferencia, el componente de aluminio se elige del grupo consistente en compuestos de tri(hidrocarbilo C1-4)aluminio. Los componentes de aluminio más preferidos son trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio y mezclas de los mismos.

Dicho tratamiento se efectúa habitualmente por:

- (a) adición a la sílice calcinada de una cantidad suficiente de disolvente para conseguir una suspensión espesa;
- (b) adición del agente a la suspensión espesa en una cantidad de 0,1 a 5 mmoles de agente por gramo de sílice calcinada, con preferencia de 1 a 2,5 mmoles de agente por gramo de sílice calcinada, para formar un soporte tratado;
- (c) lavado del soporte tratado para separar el agente sin reaccionar y formar así un soporte lavado; y
- (d) secado del soporte lavado por calentamiento y/o sometiéndolo a presión reducida.

En una modalidad del proceso de la invención, una o más olefinas, con preferencia etileno o propileno o combinaciones de las mismas, se prepolimerizan en presencia del catalizador o sistema catalítico de la invención antes de la polimerización principal. La prepolimerización puede ser efectuada discontinua o continuamente en fase gaseosa, en fase de solución o en fase de suspensión, incluyendo el uso de presiones elevadas. La prepolimerización puede tener lugar con cualquier monómero de alfa-olefina o combinaciones de los mismos y/o en presencia de cualquier agente controlador del peso molecular, tal como hidrógeno. Respecto a los detalles de la prepolimerización véase las **Patentes US Nos. 4.923.833, 5.283.278, y 4.921.825 y EP-B-0 279 863** todas ellas incorporadas aquí solo con fines de referencia.

En otra modalidad de la invención, el sistema catalítico soportado de la invención incluye un agente antiestático, por ejemplo, aquellos descritos en la **Patente US 5.238.278**, la cual se incorpora aquí solo con fines de referencia. Ejemplos no limitativos de agentes antiestáticos incluyen alcoholes, tioles, silanoles, dioles, ésteres, cetonas, aldehidos,

70 49  
21

-26-

incluyen, pero no de forma limitativa, sílices suministradas por Grace Davison (división de W.R. Grace & Co.) con las designaciones SD 3216.30, Davison Syloid 245, Davison 948 y Davison 952; por Crossfield con la designación ES70; por Degussa AG con la designación Aerosil 812; así como alúminas suministradas por Akzo Chemicals con la designación Ketzen Grade B.

Los soportes adecuados para la presente invención tienen preferentemente un área superficial, determinada mediante porosimetría con nitrógeno usando el método B.E.T, de 10 a 1000 m<sup>2</sup>/g aproximadamente, con preferencia de alrededor de 100 a 600 m<sup>2</sup>/g. El volumen de poros del soporte, determinado mediante adsorción de nitrógeno, es convenientemente de 0,1 a 3 cm<sup>3</sup>/g, con preferencia de alrededor de 0,2 a 2 cm<sup>3</sup>/g. El tamaño medio de partícula depende del proceso usado, pero normalmente es de 0,5 a 500 µm, con preferencia de 1 a 100 µm.

Se sabe que tanto la sílice como la alúmina poseen inherentemente pequeñas cantidades de funcionalidad hidroxilo. Cuando se emplean como material de soporte en esta invención, estos materiales se someten preferentemente a un tratamiento térmico y/o tratamiento químico para reducir su contenido en hidroxilo. Los tratamientos térmicos habituales se efectúan a una temperatura de 30 a 1000°C) con preferencia de 250 a 800°C durante 4 horas o más) durante un tiempo de 10 minutos a 50 horas en una atmósfera inerte o en aire o bajo presión reducida, es decir, a una presión inferior a 200 Torr. Cuando la calcinación se realiza bajo presión reducida, las temperaturas preferidas son de 100 a 800°C. Los grupos hidroxilo residuales se separan entonces mediante tratamiento químico. Tratamientos químicos habituales incluyen el contacto con agentes alquilantes de ácidos de Lewis tales como compuestos de trihidrocarbilaruminio, compuestos de trihidrocarbilarclorosilano, compuestos de trihidrocarbilaralcoxilano o agentes similares.

El soporte puede ser funcionalizado con un agente funcionalizante de silano o clorosilano para unir al mismo la funcionalidad pendiente de silano  $-(Si-R)=$ , o de clorosilano  $-(Si-Cl)=$ , en donde r es un grupo hidrocarbilo C1-10. Agentes funcionalizantes adecuados son compuestos que reaccionan con los grupos hidroxilo de la superficie del soporte o que reaccionan con el silicio o aluminio de la matriz. Ejemplos de agentes funcionalizantes adecuados incluyen fenilsilano, hexametildisilazano, difenilsilano, metilfenilsilano, dimetilsilano, dietilsilano, diclorosilano y diclorodimetilsilano. Las técnicas para la formación de tales compuestos de sílice o alúmina funcionalizados han sido ya descritas en las **Patentes US 3.687.920 y 3.879.368.**

Alternativamente, el agente funcionalizante puede ser un componente de aluminio elegido entre un alumoxano o un compuesto de aluminio de fórmula:



en donde:

30  
71- 72

-28-

ácidos, aminas y éteres. Se prefieren las aminas terciarias, las aminas etoxiladas y los compuestos de poliéter. El agente antiestático se puede añadir en cualquier etapa de la formación del sistema catalítico soportado de la invención.

En otra modalidad de la invención, el sistema catalítico soportado de la invención incluye una cera de poliolefina o un agente aportador de viscosidad y similares.

Los siguientes ejemplos no limitativos ilustran la presente invención.

### **Ejemplos**

#### **Preparación de sílice tratada con TEA**

Una muestra de 450 Kg de sílice 948 (suministrada por Grace-Davison) fue fluidificada en nitrógeno y calentada a 250°C durante 5 horas. Se añadió una muestra de 63,5 Kg a un recipiente de 750 litros bajo nitrógeno y se añadieron entonces 150 litros de hexano seco libre de oxígeno para formar una suspensión espesa. Se añadió STADIS a una concentración de 150 ppmp/Kg sílice. A continuación, se añadieron, durante 30 minutos, 61,6 Kg de una solución 1,21 M de trietilaluminio en hexano, con enfriamiento para mantener la temperatura de la suspensión en  $30 \pm 2^\circ\text{C}$ . Terminada la adición, la mezcla se agitó durante 30 minutos más y el disolvente libre se separó por filtración. Se introdujeron otros 217 litros de hexano, se agitó la mezcla durante 10 minutos y luego el disolvente se separó de nuevo por filtración. Este proceso se repitió hasta que la cantidad residual de aluminio en el disolvente de lavado fuese inferior a 0,5 mmol de aluminio/litro de disolvente (aproximadamente cuatro lavados en total). La sílice tratada se volvió a enlechar en 217 litros de hexano, se introdujo STADIS en una concentración de 150 ppmp/Kg de sílice tratada y la suspensión espesa o lechada fue transferida a un secador rotativo horizontal de 800 litros. La sílice tratada se secó bajo vacío (alrededor de 10 torr) a una temperatura máxima de 60°C hasta que la cantidad de disolvente residual fue inferior a 1% en peso.

#### **Preparación del catalizador**

En un reactor Pfaudler de 180 litros se añadieron, bajo nitrógeno, 25,9 Kg de una solución al 10% en peso de tris(pentafluorfenil) (4-hidroxifenil)borato de bis(alquilo de sebo hidrogenado)metil amonio, preparado en la forma descrita en **PCT 98/27119**. A la solución agitada se añadieron 25,8 Kg de tolueno seco libre de oxígeno para llevar la concentración de la solución a 0,04 M. Después de 10 minutos, se añadieron 2,1 Kg de una solución en tolueno de trietilaluminio (1,01 M). La solución se mezcló durante 30 minutos mientras mantenía una temperatura de  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ .

La solución se introdujo entonces en el secador rotativo por vía de toberas atomizadoras con agitación rápida de la sílice tratada. Terminada la adición, el material impregnado se dejó mezclar durante 30 minutos. En este momento, el disolvente fue separado bajo vacío (alrededor de 10 torr) a una temperatura máxima de 40°C. Los sólidos se secaron hasta un contenido máximo en disolvente residual de  $\leq 0,2\%$  en peso.

7231  
76

-29-

Con mezcla constante de la sílice modificada, se introdujeron en el secador rotativo, por vía de toberas atomizadoras, 9,85 Kg de una solución al 8,32% en peso de (t-butilamido) (tetrametil- $\eta^5$ -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio (II)  $\eta$  4-3-metil-1,3-pentadieno (preparado en la forma descrita en US 5.470.993, ejemplo 17) en heptano. Terminada la adición, el sólido seco se agitó durante una hora más. En este momento, los sólidos se secaron hasta un contenido en disolvente residual de  $\leq 0,2\%$  en peso. Se recuperó un total de 74,7 Kg de catalizador acabado.

### Ejemplo 1

El proceso se lleva a cabo en un reactor de polimerización en fase gaseosa y de lecho fluidificado consistente en un cilindro vertical de 0,74 metros de diámetro y 7 metros de altura y coronado por una cámara reductora de la velocidad. En su parte inferior, el reactor está equipado con una rejilla de fluidificación y con una línea externa para reciclar el gas, conectando la parte superior de la cámara reductora de velocidad con la parte inferior del reactor, situada por debajo de la rejilla de fluidificación. La línea de reciclo de gas está equipada con un compresor y con un medio de transferencia de calor. En la línea de reciclo de gas desembocan, en particular, las líneas de alimentación de etileno, 1-hexeno, hidrógeno y nitrógeno que representan los principales constituyentes de la mezcla de reacción gaseosa que pasa a través del lecho fluidificado.

Por encima de la rejilla de fluidificación, el reactor contiene un lecho fluidificado consistente en un polvo de polietileno lineal de baja densidad. La mezcla de reacción gaseosa, que contiene etileno, 1-hexeno, hidrógeno y nitrógeno pasa a través del lecho fluidificado a una presión de 2 MPa y a 75°C, con una velocidad de fluidificación ascendente de 0,36 m/s.

Como aditivo auxiliar para el proceso se emplea STADIS 425. Este se diluye en pentano en una relación de 15 g de STADIS 425 por litro de pentano.

El reactor de lecho fluidificado es pre-cargado introduciendo directamente STADIS 425 en el lecho en una cantidad igual a 50 ppm de STADIS 425 versus el peso total del lecho, cuya altura inicial es de 3 metros.

La introducción del catalizador (preparado como anteriormente) en el reactor se inicia justo después de dicho procedimiento de pre-carga.

Simultáneamente, se introduce directamente STADIS 425 (en la misma dilución que anteriormente) en el reactor de lecho fluidificado en una cantidad igual a 50 ppm de STADIS 425 versus la introducción total de olefina.

La polimerización se inicia uniformemente con una presión de etileno de 6 bares. Se aumenta entonces la altura del lecho a 5 m. En esta etapa, se toma una muestra S1 de polímero del reactor. Se aumenta luego la presión de etileno en paralelo con la tasa de producción a 8 bares, luego a 10 bares y a valores superiores. Bajo estas condiciones, se obtiene con éxito un polietileno lineal de baja densidad con una densidad de 0,918, un

32  
13  
24

-30-

índice de fusión de 1,2 g/10 min. bajo una carga de 2,16 kg a 190°C, a una tasa de producción de 110 kg/h. y con una productividad del catalizador de 3000 g de polímero por gramo de catalizador sin perturbación alguna.

Al término del experimento, el reactor se abre, se inspecciona y se encuentra que no existe indicación alguna de formación de suciedad, es decir, la pared del reactor (la sección cilíndrica así como el bulbo) se encontraba perfectamente limpia.

#### **Ejemplo comparativo 1.**

Se lleva a cabo el proceso exactamente en el mismo reactor que en el ejemplo 1 bajo las mismas condiciones operativas que aquellas reinantes en el ejemplo 1 (composición de la fase gaseosa, presión, temperatura, catalizador, etc), excepto que no se utiliza aditivo auxiliar para el proceso.

La polimerización se inicia de nuevo con una presión de etileno de 6 bares. La altura del lecho se aumenta entonces a 5 m. En esta etapa, se toma del reactor una muestra SCI de polímero. Se aumenta entonces la presión de etileno a 8 bares en paralelo con la tasa de producción.

Bajo estas condiciones, se obtiene un polietileno lineal de baja densidad con una densidad de 0,918 y un índice de fusión de 1,2 g/10 min. bajo una carga de 2,16 kg a 190°C, con una tasa de producción de 100 kg/h. y con una productividad del catalizador limitada a 2.000 g de polímero por gramo de catalizador.

La operación de la reacción se caracteriza por importantes perturbaciones, tal como fluctuaciones en la temperatura del lecho y producción de aglomerados poliméricos.

Al término del experimento, el reactor fue abierto/inspeccionado y se encontró una indicación clara de formación de suciedad, es decir, la pared del reactor se había ensuciado con polvo de polímero, se había acumulado una cantidad importante de finos en el bulbo y sobre la rejilla se encontraron algunos aglomerados grandes.

Una de las principales ventajas obtenidas en el transcurso del uso del aditivo auxiliar para el proceso según la presente invención reside en la posibilidad de aumentar la presión de etileno a niveles jamás alcanzados sin el uso del aditivo auxiliar para el proceso y todo ello sin encontrar problemas en el proceso. Esto representa la posibilidad de conseguir productividades del catalizador superiores a las alcanzadas en el pasado, tal y como queda reflejado en los ejemplos anteriores.

En el transcurso del análisis de los resultados obtenidos después de repetir con éxito los ejemplos anteriores, la Entidad solicitante ha encontrado también de manera sorprendente que el proceso de su invención muestra una respuesta al hidrógeno mucho más baja cuando se emplea el aditivo auxiliar para el proceso. Este hecho se puede traducir directamente en una ventaja importante para el proceso de la presente invención, es decir, ahora es posible operar el reactor a concentraciones de hidrógeno más elevadas, haciendo con ello que el control del reactor sea más sencillo y fiable. En realidad, cuando se

33  
74.  
28

-31-

repitieron los ejemplos anteriores, la Entidad solicitante comprobó que podría operarse el proceso de la invención a una mayor concentración de hidrógeno y con un control del proceso fiable. Esto quedó reflejado, por ejemplo, por los valores del índice de fusión instantáneo del LLDPE para el ejemplo 1 anterior y para el ejemplo comparativo 1. En el ejemplo 1, estos valores instantáneos fluctuaron alrededor del valor de 1,2 entre valores del índice de fusión comprendidos entre 1,05 y 1,35; en el ejemplo comparativo 1, estos valores instantáneos fluctuaron alrededor del valor de 1,2 a valores de índice de fusión de 0,5 a 1,9. Ello representa otra demostración de las ventajas conseguidas mediante el uso del proceso según la presente invención.

#### Análisis de las muestras de polímero en polvo S1 y SC1

La propiedad de capacidad de compresión de las muestras de polímero ha sido medida con un aparato "Johanson Indicezer<sup>TM</sup> System" tradicional. Más información sobre dicho aparato y sus principios puede encontrarse en "**Bulk Solids Handling**" Vol.12, N°2, Mayo 1992, páginas 237-240 y en "**Part E: Journal of Process Mechanical engineering**", 1996 páginas 1 a 8, cuyo contenido se incorpora aquí solo con fines de referencia.

El valor de la capacidad de compresión (porcentaje) se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$C = (BDI - FDI) * 100 / BDI$$

en donde:

C es la capacidad de compresión (%);

BDI es el índice de densidad en bidón, el cual representa la densidad aparente dentro de un bidón tradicional;

FDI es el índice de densidad en alimentación, el cual representa la densidad aparente en la salida de una tolva tradicional (silo de 3 m de diámetro; abertura del cono 30 cm; semiángulo del cono 20°).

Todas las mediciones han sido efectuadas a una temperatura de 55°C a objeto de reflejar mejor las condiciones operativas del proceso.

Los valores de capacidad de compresión de las muestras de polímero en polvo son:

C=8,08 para SI lo cual es indicativo de una capacidad de flujo muy buena;

C=13,09 para SCI lo cual es indicativo de una capacidad de flujo pobre.

34  
75 26

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la copolimerización continua en fase gaseosa de olefinas en un reactor de lecho fluidizado utilizando un catalizador de metaloceno y en presencia de un aditivo auxiliar que comprende un componente seleccionado entre

- (i) un copolímero de polisulfona,
- (ii) una poliamina polimérica, y
- (iii) un ácido sulfónico soluble en aceite

caracterizado dicho proceso porque comprende las etapas de

- a) iniciar el proceso de copolimerización en dicho reactor de lecho fluidizado, en el reactor mismo, en la rejilla de fluidización, en la zona de zona de disminución del reactor,
- b) añadir en dicho aditivo directamente en la zona de polimerización, previamente disuelto en un solvente seleccionado del grupo consistente de benceno, tolueno, xileno, ciclohexano, fuel-oil, isobutano, queroseno y mezclas de los mismos,
- c) controlar la temperatura de la reacción exotérmica a través de medios de enfriamiento para el lecho fluidizado,
- d) añadir de gas de sustitución para reemplazar los monómeros consumidos por la polimerización, y
- e) mantener el nivel requerido del aditivo mediante adiciones en forma continua .

2.- Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque el aditivo auxiliar para el proceso se añade directamente a la zona de polimerización.

3.- Proceso según la reivindicación 2, caracterizado porque el aditivo auxiliar para el proceso se añade directamente a la zona de reacción de polimerización del lecho fluidificado.

4.- Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el aditivo auxiliar para el proceso no se añade en mezcla con el catalizador o con el cocatalizador.

5.- Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la adición del aditivo auxiliar para el proceso es continua.

85  
76 96

-33-

6.- Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el aditivo auxiliar para el proceso comprende al menos dos componentes seleccionados entre los componentes (1), (2) y (3) anteriores.

7.- Proceso según la reivindicación 6, caracterizado porque el aditivo auxiliar para el proceso comprende una mezcla de (1), (2) y (3).

8.- Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el aditivo auxiliar para el proceso comprende alrededor de 5-70% en peso de copolímero de polisulfona, 5-70% en peso de poliamina polimérica y 5-70% en peso de ácido sulfónico soluble en aceite.

9.- Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el aditivo auxiliar para el proceso representa de alrededor de 0,3 a 70, con preferencia de alrededor de 0,9 a 35 partes en peso por millón de partes en peso de la olefina total introducida en el reactor.

10.- Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el reactor se carga previamente con dicho aditivo auxiliar para el proceso antes de introducir el catalizador de metaloceno en el reactor.

11.- Proceso según la reivindicación 10, caracterizado porque la carga previa se efectúa exclusivamente en el polímero en nucleación del lecho.

12.- Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la única olefina o la olefina principal es etileno o propileno y el comonomero opcional se elige entre but-1-eno, pent-1-eno, hex-1-eno, 4-metilpent-1-eno y oct-1-eno.

13.- Proceso según la reivindicación 13, caracterizado porque la olefina principal es etileno y el comonomero opcional se elige entre but-1-eno, hex-1-eno o 4-metilpent-1-eno.

14.- (Co)polímero de etileno obtenible mediante el proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

77-38  
78

## **RESUMEN**

La presente invención se relaciona con un proceso para la (co)polimerización en fase gaseosa de olefinas en un reactor de lecho fluidificado utilizando un catalizador de metalloceno, cuyo proceso se caracteriza porque la polimerización se lleva a cabo en presencia de un aditivo auxiliar para el proceso.

P-332  
78  
80

# SAVILLE & CO

NOTARIES PUBLIC

2 Throgmorton Avenue  
London EC2N 2ER  
Telephone: +44 (0)20 7920 0000  
Facsimile: +44 (0)20 7920 0088  
www.savillenotaries.com  
Email: mail@savillenotaries.com

Richard Saville

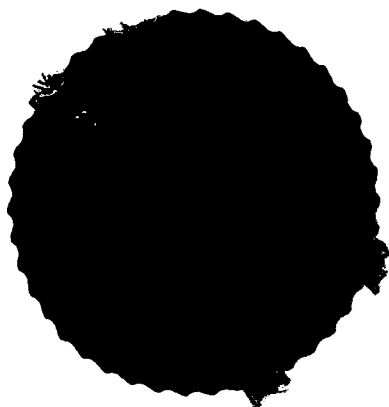
Ian Campbell

Ella Imison (ASSOCIATE)

Derek Julian (CONSULTANT)

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME, I  
RICHARD JOHN SAVILLE of the City of London  
NOTARY PUBLIC by royal authority duly admitted and sworn  
DO HEREBY CERTIFY that the certificate attached to the  
document hereunto annexed relating to the Patent application  
no. 99430008.5 was issued in copy form by the EUROPEAN  
PATENT OFFICE of The Hague, The Netherlands.

IN FAITH AND TESTIMONY WHEREOF I the said notary  
have subscribed my name and set and affixed my seal of office  
at London aforesaid this sixth day of July two thousand.



*R. Saville*

CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA  
LONDRES

AUTENTICACION N° 01243-07

EL CONSUL DE COLOMBIA DE FE DE  
QUE RICHARD JOHN SAVILLE  
EJERCIA EN LA FECHA LAS FUNCIONES  
DE NOTARIO PUBLICO

Y QUE SU FIRMA Y SELLOS SON LOS  
QUE ACOSTUMBRA EN SUS ACTOS  
OFICIALES

07 JUL 2000

PAGADO IMPUESTO  
DE TIMBRE

LONDRES  
DERECHOS: US\$ 26

*J. Chacón*  
ANA GEORGINA CHARRY  
Primer Consul





Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

79 3  
85

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-  
gen stimmen mit der  
ursprünglich eingereichten  
Fassung der auf dem näch-  
sten Blatt bezeichneten  
europäischen Patentanmel-  
dung überein.

The attached documents  
are exact copies of the  
European patent application  
described on the following  
page, as originally filed.

Les documents fixés à  
cette attestation sont  
conformes à la version  
initialement déposée de  
la demande de brevet  
européen spécifiée à la  
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

99430008.5

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

I.L.C. HATTEN-HECKMAN

DEN HAAG, DEN  
THE HAGUE, 18/05/00  
LA HAYE, LE



Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

4  
80  
82

**Blatt 2 der Bescheinigung**  
**Sheet 2 of the certificate**  
**Page 2 de l'attestation**

Anmeldung Nr.:  
Application no.: 99430008.5  
Demande n°:

Anmeldetag:  
Date of filing: 07/05/99  
Date de dépôt:

Anmelder:  
Applicant(s):  
Demandeur(s):  
BP Chemicals S.N.C.  
Cergy St. Christophe, 95866 Cergy Pontoise Cedex  
FRANCE

Bezeichnung der Erfindung:  
Title of the invention:  
Titre de l'invention:

Process for the gas phase (co-) polymerisation of olefins in a fluidised bed reactor

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat:  
State:  
Pays:

Tag:  
Date:  
Date:

Aktenzeichen:  
File no.  
Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation:  
International Patent classification:  
Classification internationale des brevets:

C08F2/34, C08F10/00, C08F2/40

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten:  
Contracting states designated at date of filing: AT/BE/CH/CY/DE/DK/ES/FI/FR/GB/GR/IE/IT/LI/LU/MC/NL/PT/SE  
Etats contractants désignés lors du dépôt:

Bemerkungen:  
Remarks:  
Remarques:

BPCL Case 9197/B365(1)

Process for the gas-phase (co-)polymerisation of olefins in a fluidised bed reactor

The present invention relates to a process for the gas-phase (co-)polymerisation of olefins in a fluidised bed reactor using a metallocene catalyst.

The present invention also relates to a process for preventing fouling during the gas-phase (co-)polymerisation of olefins in a fluidised bed reactor using a metallocene catalyst.

The present invention further relates to a process for improving the polymer flowability and the fluidisation characteristics during the gas-phase (co-)polymerisation of olefins in a fluidised bed reactor using a metallocene catalyst.

Processes for the co-polymerisation of olefins in the gas phase are well known in the art. Such processes can be conducted for example by introducing the gaseous monomer and comonomer into a stirred and/or gas fluidised bed comprising polyolefin and a catalyst for the polymerisation.

In the gas fluidised bed polymerisation of olefins, the polymerisation is conducted in a fluidised bed reactor wherein a bed of polymer particles is maintained in a fluidised state by means of an ascending gas stream comprising the gaseous reaction monomer. The start-up of such a polymerisation generally employs a bed of polymer particles similar to the polymer which it is desired to manufacture. During the course of polymerisation, fresh polymer is generated by the catalytic polymerisation of the monomer, and polymer product is withdrawn to maintain the bed at more or less constant volume. An industrially favoured process employs a fluidisation grid to distribute the fluidising gas to the bed, and to act as a

- 2 -

support for the bed when the supply of gas is cut off. The polymer produced is generally withdrawn from the reactor via a discharge conduit arranged in the lower portion of the reactor, near the fluidisation grid. The fluidised bed consists in a bed of growing polymer particles. This bed is maintained in a fluidised condition  
5 by the continuous upward flow from the base of the reactor of a fluidising gas.

The polymerisation of olefins is an exothermic reaction and it is therefore necessary to provide means to cool the bed to remove the heat of polymerisation. In the absence of such cooling the bed would increase in temperature and, for  
10 example, the catalyst becomes inactive or the bed commences to fuse. In the fluidised bed polymerisation of olefins, the preferred method for removing the heat of polymerisation is by supplying to the polymerisation reactor a gas, the fluidising gas, which is at a temperature lower than the desired polymerisation temperature, passing the gas through the fluidised bed to conduct away the heat of  
15 polymerisation, removing the gas from the reactor and cooling it by passage through an external heat exchanger, and recycling it to the bed. The temperature of the recycle gas can be adjusted in the heat exchanger to maintain the fluidised bed at the desired polymerisation temperature. In this method of polymerising alpha olefins, the recycle gas generally comprises the monomer and comonomer  
20 olefins, optionally together with, for example, an inert diluent gas such as nitrogen or a gaseous chain transfer agent such as hydrogen. Thus, the recycle gas serves to supply the monomer to the bed, to fluidise the bed, and to maintain the bed at the desired temperature. Monomers consumed by the polymerisation reaction are normally replaced by adding make up gas or liquid to the polymerisation zone or  
25 reaction loop.

It is also well known that metallocene catalysts can advantageously be used for the (co-)polymerisation of olefins. In particular, it has been reported that metallocenes catalysts can now be successfully used in slurry or liquid phase  
30 polymerisation process in industrial plants. This is unfortunately not the case for the gas phase process where many problems still remain. For example, metallocene

- 3 -

82  
8A

catalysts have a tendency toward fouling in gas phase polymerisation process. It would appear that non uniform fluidisation as well as poor heat transfer in the polymerisation process are more frequently encountered in gas phase when metallocene catalysts are used. An explanation might be that metallocene polymer particles have a higher tendency to adhere together or to the walls of the reactor and to continue to polymerise and often fuse together and form chunks, which can be detrimental to a continuous process, particularly a fluidised bed process.

Another problem linked to the use of metallocene catalysts in a fluidised bed process lies in the very particular activity kinetic profile exhibited by this catalyst ; indeed it is reported in the literature that the metallocene activity kinetic profile is responsible for most of the polymerisation troubles faced when this type of catalyst is introduced into the reactor, problems even more exacerbated during the polymerisation start-up. There is thus a need in the art to find a process for producing successfully polyolefins on gas phase industrial plants using a metallocene catalyst.

The Applicants have now unexpectedly found a simple and efficient process which allows to overcome the problems encountered with the gas phase polymerisation of olefins using a metallocene catalyst.

In accordance with the present invention, it has now been found a process for the gas-phase (co-)polymerisation of olefins in a fluidised bed reactor using a metallocene catalyst in the presence of a process aid additive characterised in that the additive comprises at least one of the components selected from :

- (1) a polysulfone copolymer,
- (2) a polymeric polyamine, and
- (3) an oil-soluble sulfonic acid.

Preferably, the process aid additive comprises at least two components selected from above components (1), (2) and (3). More preferably, the process aid additive comprises a mixture of (1), (2) and (3).

- 4 -

The process aid additive can be added at any location of the fluidised bed polymerisation system, e.g. in the reactor itself, below the fluidisation grid or above the grid in the fluidised bed, above the fluidised bed, in the powder disengagement zone of the reactor (also named velocity reduction zone), anywhere in the reaction loop or recycle line, etc ... According to a preferred embodiment of the present invention, the process aid additive is directly added into the polymerisation zone. For the purposes of the present invention and appended claims, the polymerisation zone means the reaction zone consisting of the fluidised bed itself, and in the region above the fluidised bed which consists of the powder disengagement zone and/or the velocity reduction zone. The process aid additive is preferably directly added into the fluidised bed polymerisation reaction zone. It is also particularly preferred according to the present invention that the process aid additive is not added in admixture with a catalyst component like the catalyst itself or the cocatalyst.

15

According to the present invention, the polysulfone copolymer component of the process aid additive (often designated as olefin-sulfur dioxide copolymer, olefin polysulfones, or poly(olefin sulfone), is preferably a linear polymer wherein the structure is considered to be that of alternating copolymers of the olefins and sulfur dioxide, having a one-to-one molar ratio of the comonomers with the olefins in head to tail arrangement. Preferably, the polysulfone copolymer consists essentially of about 50 mole percent of units of sulfur dioxide, about 40 to 50 mole percent of units derived from one or more 1-alkenes each having from about 6 to 24 carbon atoms, and from about 0 to 10 mole percent of units derived from an olefinic compound having the formula  $ACH=CHB$  where A is a group having the formula  $-(C_xH_{2x})-COOH$  wherein x is from 0 to about 17, and B is hydrogen or carboxyl, with the proviso that when B is carboxyl, x is 0, and wherein A and B together can be a dicarboxylic anhydride group.

25  
30

Preferably, the polysulphone copolymer employed in the present invention has a weight average molecular weight in the range 10,000 to 1,500,000,

preferably in the range 50,000 to 900,000. The units derived from the one of more 1-alkenes are preferably derived from straight chain alkenes having 6-18 carbon atoms, for example 1-hexene, 1-heptene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecene, 1-hexadecene and 1-octadecene. Examples of units derived from the one or more compounds having the formula  $ACH=CHB$  are units derived from maleic acid, acrylic acid, 5-hexenoic acid. For further details of polysulphones particularly suitable for use in the present invention reference may be made to UK patent specifications 1,432,265, 1,432,266, and US patent specifications 3,811,848 and 3,917,466.

A preferred polysulfone copolymer is 1-decene polysulfone having an inherent viscosity (measured as a 0.5 weight percent solution in toluene at 30°C) ranging from about 0.04 dl/g to 1.6 dl/g.

According to the present invention, the polymeric polyamine component of the process aid additive is preferably a polymeric polyamine having the general formula :



wherein  $R^1$  is an aliphatic hydrocarbyl group of 8 to 24 carbon atoms,

$R^2$  is an alkylene group of 2 to 6 carbon atoms,

$R^3$  is the group  $-R^2-HNR^1$ ,

$R$  is  $R^1$  or an N-aliphatic hydrocarbyl alkylene group having the formula  $R^1NHR^2$ ;

$a$ ,  $b$  and  $c$  are integers of 0-20 and  $x$  is 1 or 2; with the proviso that when  $R$  is  $R^1$  then  $a$  is an integer of 2 to 20 and  $b = c = 0$ , and when  $R$  is  $R^1NHR^2$  then  $a$  is 0 and  $b+c$  is an integer of 2 to 20.

The polymeric polyamines which can be suitably employed in the process of the present invention are described in US patent 3,917,466, in particular at column 6 line 42 to column 9 line 29.

- 6 -

The polymeric polyamine may be prepared for example by heating an aliphatic primary monoamine or N-aliphatic hydrocarbyl alkylene diamine with epichlorohydrin in the molar proportion of from 1:1 to 1:1.5 at a temperature of 50°C to 100°C in the presence of a solvent, eg a mixture of xylene and isopropanol, adding a strong base, eg sodium hydroxide and continuing the heating at 50 to 100°C for about 2 hours. The product containing the polymeric polyamine may then be separated by decanting and then flashing off the solvent.

The polymeric polyamine is preferably the product of reacting an N-aliphatic hydrocarbyl alkylene diamine or an aliphatic primary amine containing at least 8 carbon atoms and preferably at least 12 carbon atoms with epichlorohydrin. Examples of such aliphatic primary amines are those derived from tall oil, tallow, soy bean oil, coconut oil and cotton seed oil. The polymeric polyamine derived from the reaction of tallowamine with epichlorohydrin is preferred. A method of preparing such a polyamine is disclosed in US patent specification 3,917,466, column 12, preparation B.1.0

The above-described reactions of epichlorohydrin with amines to form polymeric products are well known and find extensive use in epoxide resin technology.

A preferred polymeric polyamine is a 1:1.5 mole ratio reaction product of N-tallow-1,3-diaminopropane with epichlorohydrin. One such reaction product is "Polyflo 130" sold by Universal Oil Company.

According to the present invention, the oil-soluble sulfonic acid component of the process aid additive is preferably any oil-soluble sulfonic acid such as an alkanesulfonic acid or an alkylarylsulfonic acid. A useful sulfonic acid is petroleum sulfonic acid resulting from treating oils with sulfuric acid.

Preferred oil-soluble sulfonic acids are dodecylbenzenesulfonic acid and dinonylnaphthylsulfonic acid.

In accordance with the present invention, the process aid additive preferably comprises 1 to 25 weight percent of the polysulfone copolymer, 1 to 25 weight percent of the polymeric polyamine, 1 to 25 weight percent of the oil-

- 7 -

soluble sulfonic acid and 25 to 95 weight percent of a solvent. Neglecting the solvent, the process aid additive preferably comprises about 5-70 weight percent polysulfone copolymer, 5-70 weight percent polymeric polyamine, and 5-70 weight percent oil-soluble sulfonic acid ; the total of course being 100 percent.

5

The solvents are preferably selected from among benzene, toluene, xylene, cyclohexane, fuel oil, isobutane, kerosene and mixtures thereof for instance.

According to a preferred embodiment of the present invention, the process aid additive is diluted in a conventional hydrocarbon diluent, preferably butane, pentane or hexane.

10

When a diluent is used, the process aid additive is preferably present in an amount comprised between 0.5 and 500 g/l of diluent, preferably between 5 and 200 g/l of diluent.

According to a preferred embodiment of the present invention, the total weight of components (1), (2), (3), the solvent and the diluent represents essentially 100% of the weight of the process aid additive.

15

One useful composition, for example, consists of 13.3 weight percent 1:1 copolymer of 1-decene and sulfur dioxide having an inherent viscosity of 0.05 determined as above, 13.3 weight percent of "Polyflo 130" (1:1.5 mole ratio reaction product of N-tallow-1,3-diaminopropane with epichlorohydrin), 7.4 weight percent of either dodecylbenzenesulfonic acid or dinonylnaphthylsulfonic acid, and 66 weight percent of an aromatic solvent which is preferably toluene or kerosene.

20

Another useful composition, for example, consists of 2 to 7 weight percent 1:1 copolymer of 1-decene and sulfur dioxide having an inherent viscosity of 0.05 determined as above, 2 to 7 weight percent of "Polyflo 130" (1:1.5 mole ratio reaction product of N-tallow-1,3-diaminopropane with epichlorohydrin), 2 to 8 weight percent of either dodecylbenzenesulfonic acid or dinonylnaphthylsulfonic acid, and 78 to 94 weight percent of an aromatic solvent which is preferably a mixture of 10 to 20 weight percent toluene and 62 to 77 weight percent kerosene.

25

30

- 8 -

The additive composition of the present invention (including the solvent therefor) is preferably added to the reactor in an amount ranging from about 5 to about 200 ppm, more preferably from about 10 to about 100 ppm, based on the weight of the olefin introduced into the reactor.

Based on the total weight of just the polysulfone polymer, polymeric amine and oil-soluble sulfonic acid, the preferred concentration of the aid additive is about 0.3 to about 70, preferably about 0.9 to about 35 parts by weight per million parts by weight of the olefin introduced into the reactor.

10

The process aid additive can be added continuously or intermittently to the reactor. In the continuous gas phase polymerisation process according to the present invention, it is preferred to continuously add the additive to the reactor. Sufficient process aid additive is added to maintain its concentration at the desired level.

15

According to a preferred embodiment of the present invention, before the metallocene catalyst is introduced into the reactor, the reactor is pre-loaded with the said process aid additive. This pre-load can be done before or after the introduction of the seed bed polymer into the reactor ; however, it is preferred to perform the pre-load solely on the seed bed polymer.

20

For the pre-load, the additive composition of the present invention (including the solvent therefor) is preferably added to the reactor in an amount ranging from about 2 to about 100 ppm, more preferably from about 5 to about 50 ppm, based on the weight of the seed polymer bed.

25

Based on the total weight of just the polysulfone polymer, polymeric amine and oil-soluble sulfonic acid, the preferred concentration of the aid additive is about 0.1 to about 35, preferably about 0.5 to about 20 parts by weight per million parts by weight of the seed polymer bed.

30

- 9 -

45

87

According to a preferred embodiment of the present invention, the process aid additive is a material sold by Octel under the trade name STADIS, preferably STADIS 450, more preferably STADIS 425.

5 In accordance with the present invention, there is also provided a process for preventing fouling during the gas-phase (co-)polymerisation of olefins in a fluidised bed reactor using a metallocene catalyst in the presence of a process aid additive characterised in that the additive comprises a mixture of

- (1) a polysulfone copolymer,
- 10 (2) a polymeric polyamine, and
- (3) an oil-soluble sulfonic acid.

In accordance with the present invention, there is further provided a process for improving the flowability of the polymer and/or the fluidisation characteristics of the polymer during the gas-phase

15 (co-)polymerisation of olefins in a fluidised bed reactor using a metallocene catalyst in the presence of a process aid additive characterised in that the additive comprises a mixture of

- (1) a polysulfone copolymer,
- 20 (2) a polymeric polyamine, and
- (3) an oil-soluble sulfonic acid.

Indeed, while not wishing to be bound to the following explanation, the Applicants believe that flowability of the polymer and/or fluidisation characteristics of the polymer are highly critical for running metallocene catalysts in the gas phase polymerisation of olefins. Such findings are supported in detail in the following examples.

25 The process according to the present invention is suitable for the manufacture of polymers in a continuous gas fluidised bed process.

- 10 -

In an advantageous embodiment of this invention, the polymer is a polyolefin preferably copolymers of ethylene and/or propylene and/or butene. Preferred alpha-olefins used in combination with ethylene and/or propylene and/or butene in the process of the present invention are those having from 4 to 8 carbon atoms. However, small quantities of alpha olefins having more than 8 carbon atoms, for example 9 to 40 carbon atoms (e.g. a conjugated diene), can be employed if desired. Thus it is possible to produce copolymers of ethylene and/or propylene and/or butene with one or more C4-C8 alpha-olefins. The preferred alpha-olefins are but-1-ene, pent-1-ene, hex-1-ene, 4-methylpent-1-ene, oct-1-ene and butadiene. Examples of higher olefins that can be copolymerised with the primary ethylene and/or propylene monomer, or as partial replacement for the C4-C8 monomer are dec-1-ene and ethylidene norbornene. According to a preferred embodiment, the process of the present invention preferably applies to the manufacture of polyolefins in the gas phase by the copolymerisation of ethylene with but-1-ene and/or hex-1-ene and/or 4-methylpent-1-ene.

The process according to the present invention may be used to prepare a wide variety of polymer products for example linear low density polyethylene (LLDPE) based on copolymers of ethylene with but-1-ene, 4-methylpent-1-ene or hex-1-ene and high density polyethylene (HDPE) which can be for example copolymers of ethylene with a small portion of higher alpha olefin, for example, but-1-ene, pent-1-ene, hex-1-ene or 4-methylpent-1-ene.

When liquid condenses out of the recycle gaseous stream, it can be a condensable monomer, e.g. but-1-ene, hex-1-ene, 4-methylpent-1-ene or octene used as a comonomer, and/or an optional inert condensable liquid, e.g. inert hydrocarbon(s), such as C4-C8 alkane(s) or cycloalkane(s), particularly butane, pentane or hexane.

The process is particularly suitable for polymerising olefins at an absolute pressure of between 0.5 and 6 MPa and at a temperature of between 30°C and 130 °C. For example for LLDPE production the temperature is suitably in the range

75-90°C and for HDPE the temperature is typically 80-105°C depending on the activity of the catalyst used and the polymer properties desired.

The polymerisation is preferably carried out continuously in a vertical fluidised bed reactor according to techniques known in themselves and in equipment such as that described in European patent application EP-0 855 411, French Patent No. 2,207,145 or French Patent No. 2,335,526. The process of the invention is particularly well suited to industrial-scale reactors of very large size.

In one embodiment the reactor used in the present invention is capable of producing greater than 300 Kg/hr to about 80,000 Kg/hr or higher of polymer, preferably greater than 10,000 Kg/hr.

The polymerisation reaction is carried out in the presence of a metallocene catalyst.

Examples of metallocene catalysts according to the present invention are typically those bulky ligand transition metal compounds derivable from the formula :



where L is a bulky ligand; A is leaving group, M is a transition metal and m and n are such that the total ligand valency corresponds to the transition metal valency. Preferably the catalyst is four co-ordinate such that the compound is ionizable to a 1+ charge state.

The ligands L and A may be bridged to each other, and if two ligands L and/or A are present, they may be bridged. The metallocene compound may be full-sandwich compounds having two or more ligands L, which may be cyclopentadienyl ligands or cyclopentadiene derived ligands, or half-sandwich compounds having one ligand L, which is a cyclopentadienyl ligand or derived ligand.

- 12 -

In one embodiment, at least one ligand L has a multiplicity of bonded atoms, preferably carbon atoms, that typically is a cyclic structure such as, for example, a cyclopentadienyl ligand, substituted or unsubstituted, or cyclopentadienyl derived ligand or any other ligand capable of  $\eta$ -5 bonding to the transition metal atom. One or more bulky ligands may be  $\pi$ -bonded to the transition metal atom. The transition metal atom may be a Group 4, 5 or 6 transition metal and/or a metal from the lanthanide and actinide series. Other ligands may be bonded to the transition metal, such as a leaving group, such as but not limited to hydrocarbyl, hydrogen or any other univalent anionic ligand. Non-limiting examples of metallocene catalysts and catalyst system are discussed in for example, U.S. Pat. Nos. 4,530,914, 5,124,418, 4,808,561, 4,897,455, 5,278,264, 5,278,119, 5,304,614 all of which are herein fully incorporated by reference. Also, the disclosures of EP-A-0 129 368, EP-A-0 591 756, EP-A-0 520 732, EP-A-0 420 436, WO 91/04257 WO 92/00333, WO 93/08221, and WO 93/08199 are all fully incorporated herein by reference.

Various forms of the catalyst system of the metallocene type may be used in the polymerisation process of this invention. Exemplary of the development of metallocene catalysts in the art for the polymerisation of ethylene is the disclosure of U.S. Pat. Nos. 4,871,705, 4,937,299 and 5,324,800, 5,017,714 and 5,120,867 all of which are fully incorporated herein by reference. These publications teach the structure of the metallocene catalysts and include alumoxane as the cocatalyst. There are a variety of methods for preparing alumoxane, non-limiting examples of which are described in U.S. Pat. No. 4,665,208, 4,952,540, 5,091,352, 5,206,199, 5,204,419, 4,874,734, 4,924,018, 4,908,463, 4,968,827, 5,308,815, 5,329,032, 5,248,801, 5,235,081, 5,157,137, 5,103,031 and EP-A-0 561 476, EP-B1-0 279 586, EP-A-0 594-218 and WO 94/10180, all of which incorporated herein by reference.

Further, the metallocene catalyst component of the invention can be a monocyclopentadienyl heteroatom containing compound. This heteroatom is

4X

10  
83

- 13 -

activated by either an alumoxane, an ionising activator, a Lewis acid or a combination thereof to form an active polymerisation catalyst system. These types of catalyst systems are described in, for example, PCT International Publication WO 92/00333, WO 94/07928, and WO 91/04257, WO 94/03506, U.S. Pat. Nos. 5,057,475, 5,096,867, 5,055,438, 5,198,401, 5,227,440 and 5,264,405 and EP-A-0 420 436, all of which are fully incorporated herein by reference. In addition, the metallocene catalysts useful in this invention can include non-cyclopentadienyl catalyst components, or ancillary ligands such as boroles or carbollides in combination with a transition metal. Additionally it is not beyond the scope of this invention that the catalysts and catalyst systems may be those described in U.S. Pat. Nos. 5,064,802, 5,149,819, 5,243,001, 5,239,022, 5,276,208, 5,296,434, 5,321,106, 5,329,031 and 5,304,614, PCT publications WO 93/08221 and WO 93/08199 and EP-A-0 578 838 all of which are herein incorporated by reference.

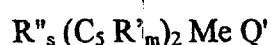
The preferred transition metal component of the catalyst of the invention are those of Group 4, particularly, zirconium, titanium and hafnium. The transition metal may be in any oxidation state, preferably +2 or +4 or a mixture thereof.

For the purposes of this patent specification the term "metallocene" is defined to contain one or more unsubstituted or substituted cyclopentadienyl or cyclopentadienyl moiety in combination with a transition metal. In one embodiment the metallocene catalyst component is represented by the general formula  $(C_p)_m MR_nR'_p$  wherein at least one  $C_p$  is an unsubstituted or, preferably, a substituted cyclopentadienyl ring, symmetrical or unsymmetrically substituted; M is a Group 4, 5 or 6 transition metal; R and R' are independently selected halogen, hydrocarbyl group, or hydrocarboxyl groups having 1-20 carbon atoms or combinations thereof;  $m=1-3$ ,  $n=0-3$ ,  $p=0-3$ , and the sum of  $m+n+p$  equals the oxidation state of M, preferably  $m=2$ ,  $n=1$  and  $p=1$ . The  $C_p$  can be substituted with a combination of substituents, which can be the same or different. Non limiting examples of substituents include hydrogen or a linear, branched or cyclic alkyl, alkenyl or aryl radical having from 1 to 20 carbon atoms. In addition, the  $C_p$  can be a substituted

- 14 -

or unsubstituted ring system such as an indenyl moiety, a benzindenyl moiety, a fluorenyl moiety or the like.

In another embodiment the metallocene catalyst component is represented  
5 by the formulas:



10

wherein Me is a Group 4, 5, 6 transition metal, at least one  $C_5 R'_m$  is a substituted cyclopentadienyl, each  $R'$ , which can be the same or different is hydrogen, alkyl, alkenyl, aryl, alkylaryl or arylalkyl radical having from 1 to 20 carbon atoms or two carbon atoms joined together to form a part of a substituted  
15 or unsubstituted ring or rings having 4 to 20 carbon atoms,  $R''$  is one or more of or a combination of a carbon, a germanium, a silicon, a phosphorous or a nitrogen atom containing radical bridging two  $(C_5 R'_m)$  rings, or bridging one  $(C_5 R'_m)$  ring to M, when  $p=0$  and  $x=1$  otherwise "x" is always equal to 0, each Q which can be the same or different is an aryl, alkyl, alkenyl, alkylaryl, or arylalkyl radical having  
20 from 1 to 20 carbon atoms, halogen, or alkoxides,  $Q'$  is an alkylidene radical having from 1-20 carbon atoms, s is 0 or 1 and when s is 0, m is 5 and p is 0, 1 or 2 and when s is 1, m is 4 and p is 1.

The metallocene catalysts used in the present invention are preferably used  
25 together with a cocatalyst or activator. The terms "cocatalysts" and "activators" are used interchangeably and are defined to be any compound or component which can activate a bulky ligand transition metal compound or a metallocene, as defined above. It is within the scope of this invention to use alumoxane as an activator, and/or to also use ionising activators, neutral or ionic, or compounds such as tri (n-butyl) ammonium tetra (pentafluorophenyl) boron or trisperfluoro phenyl boron  
30 metalloid precursor, which ionise the neutral metallocene compound. Such ionising

88

90

- 15 -

compounds may contain an active proton, or some other cation associated with but not coordinated or only loosely coordinated to the remaining ion of the ionising compound. Such compounds and the like are described in EP-A-0 570 982, EP-A-0 520 732, EP-A-0 495 375, EP-A-0 426 637, EP-A-500 944, EP-A-0 277 003 and EP-A-0 277 004, and U.S. Pat. Nos. 5,153,157, 5,198,401, 5,066,741, 5,206,197 and 5,241,025, are all herein fully incorporated by reference. Combinations of activators are also contemplated by the invention, for example, alumoxane and ionising activators in combinations, see for example, WO 94/07928.

10

In another embodiment of the invention two or more metallocene catalyst components can be combined in the catalyst system of the invention. For example, those mixed catalysts described in U.S. Pat. No. 5,281,679 incorporated herein by reference. Also, in another embodiment of the invention at least one metallocene catalyst can be combined with a non-metallocene or traditional Ziegler-Natta catalyst or catalyst system, non-limiting examples are described in U.S. Pat. Nos. 4,701,432, 5,124,418, 5,077,255 and 5,183,867 all of which are incorporated herein by reference.

15

20

For purposes of this patent specification the terms "carrier" or "support" are interchangeable and can be any support material, preferably a porous support material, such as for example, talc, inorganic oxides, inorganic chlorides, for example magnesium chloride and resinous support materials such as polystyrene or polystyrene divinyl benzene polyolefins or polymeric compounds or any other organic support material and the like, or mixtures thereof.

25

The catalyst system of the invention can be made in a variety of different ways. In one embodiment the catalyst is unsupported, see U.S. Pat. No. 5,317,036 and EP-A-0 593 083 incorporated herein by reference. In the preferred embodiment, the catalyst system of the invention is supported. Examples of supporting the catalyst system used in the invention are described in U.S. Pat. Nos.

30

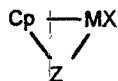
- 16 -

4,937,217, 4,912,075, 4,935,397, 4,937,301, 4,914,253, 5,008,228, 5,086,025,  
 5,147,949, 4,808,561, 4,897,455, 4,701,432, 5,238,892, 5,240,894, 5,332,706 and  
 WO 95/10542 published Apr. 20, 1995, WO 95/07939 published Mar. 3, 1995,  
 WO 94/26793 published Nov. 24, 1994 and WO 95/12622 published May 11,  
 5 1995.

According to a most preferred embodiment of the present invention, the  
 metallocene catalyst composition comprises :

A) an inert support,

10 B) a Group 4-10 metal complex corresponding to the formula:



where M is a metal from one of Groups 4 to 10 of the Periodic  
 Table of the Elements, which is in the +2 or +4 formal oxidation  
 state,

15

Cp is a  $\pi$ -bonded anionic ligand group

20

Z is a divalent moiety bound to Cp and bound to M by either  
 covalent or coordinate/covalent bonds, comprising boron or a  
 member of Group 14 of the Periodic Table of the Elements, and  
 also comprising nitrogen, phosphorus, sulfur or oxygen;

25

X is a neutral conjugated diene ligand group having up to 60 atoms,  
 or a dianionic derivative thereof; and

C) an ionic cocatalyst capable of converting the metal complex into an  
 active polymerisation catalyst.

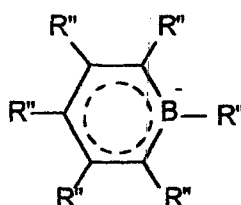
Suitable metal complexes may be derivatives of any transition metal, preferably Group 4 metals that are in the +2, or +4 formal oxidation state. Preferred compounds include constrained geometry metal complexes containing one  $\pi$ -bonded anionic ligand group, which may be cyclic or noncyclic delocalized  $\pi$ -bonded anionic ligand groups. Exemplary of such  $\pi$ -bonded anionic ligand groups are conjugated or nonconjugated, cyclic or non-cyclic dienyl groups, allyl groups, boratabenzene groups, and arene groups. By the term " $\pi$ -bonded" is meant that the ligand group is bonded to the transition metal by means of delocalized electrons present in a  $\pi$  bond.

Each atom in the delocalized  $\pi$ -bonded group may independently be substituted with a radical selected from the group consisting of hydrogen, halogen, hydrocarbyl, halohydrocarbyl, Group 15 or 16 heteroatom-containing radicals, hydrocarbyl-substituted metalloid radicals wherein the metalloid is selected from Group 14 of the Periodic Table of the Elements, and such hydrocarbyl- or hydrocarbyl-substituted metalloid radicals further substituted with a Group 15 or 16 heteroatom containing moiety. Included within the term "hydrocarbyl" are C1-C20 straight, branched and cyclic alkyl radicals, C6-C20 aromatic radicals, C7-C20 alkyl-substituted aromatic radicals, and C7-C20 aryl-substituted alkyl radicals. In addition two or more such radicals may together form a fused ring system, including partially or fully hydrogenated fused ring systems, or they may form a metallocycle with the metal. Suitable hydrocarbyl-substituted organometalloid radicals include mono-, di- and tri-substituted organometalloid radicals of Group 14 elements wherein each of the hydrocarbyl groups contains from 1 to 20 carbon atoms. Examples of suitable hydrocarbyl-substituted organometalloid radicals include trimethylsilyl, triethylsilyl, ethyldimethylsilyl, methyldiethylsilyl, triphenylgermyl, and trimethylgermyl groups. Examples of Group 15 or 16 heteroatom containing moieties include amine, phosphine, ether or thioether moieties or divalent derivatives thereof, e. g. amide, phosphide, ether or thioether groups bonded to the transition metal or Lanthanide metal, and bonded to the hydrocarbyl group or to the hydrocarbyl- substituted metalloid containing group.

- 18 -

Examples of suitable anionic, delocalized  $\pi$ -bonded groups include but are not limited to cyclopentadienyl, indenyl, fluorenyl, tetrahydroindenyl, tetrahydrofluorenyl, octahydrofluorenyl, pentadienyl, dimethylcyclohexadienyl, dimethyldihydroanthracenyl, dimethylhexahydroanthracenyl, demethyldecahydroanthracenyl groups, and boratabenzene groups, as well as C1-10 hydrocarbyl-substituted or C1-10 hydrocarbyl-substituted silyl substituted derivatives thereof. Preferred anionic delocalized  $\pi$ -bonded groups are cyclopentadienyl, tetramethylcyclopentadienyl, indenyl, 2,3-dimethylindenyl, fluorenyl, 2-methylindenyl, 2-methyl-4-phenylindenyl, tetrahydrofluorenyl, octahydrofluorenyl, tetrahydroindenyl, 2-methyl-s-indacenyl, 3-(N-pyrrolidinyl)indenyl, and cyclopenta(l)phenanthrenyl.

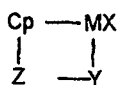
The boratabenzenes are anionic ligands which are boron containing analogues to benzene. They are previously known in the art having been described by G. Herberich, et al., in *Organometallics*, 1995, 14, 1, 471-480. Preferred boratabenzenes correspond to the formula:



wherein each R'' is independently selected from the group consisting of hydrocarbyl, silyl, or germyl radicals, each said R'' having up to 20 non-hydrogen atoms, and being optionally substituted with a group containing a Group 15 or 16 element. In complexes involving divalent derivatives of such delocalized  $\pi$ -bonded groups one atom thereof is bonded by means of a covalent bond or a covalently bonded divalent group to another atom of the complex thereby forming a bridged system.

A preferred class of such Group 4 metal coordination complexes used according to the present invention correspond to the formula :

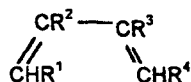
- 19 -



wherein Cp is an anionic, delocalized,  $\pi$ -bonded group that is bound to M, containing up to 50 nonhydrogen atoms;

M is a metal of Group 4 of the Periodic Table of the Elements in the +2 or +4 formal oxidation state;

X is a C4-30 conjugated diene represented by the formula:



wherein R1, R2, R3, and R4 are each independently hydrogen, aromatic, substituted aromatic, fused aromatic, substituted fused aromatic, aliphatic, substituted aliphatic, heteroatom-containing aromatic, heteroatom-containing fused aromatic, or silyl radical;

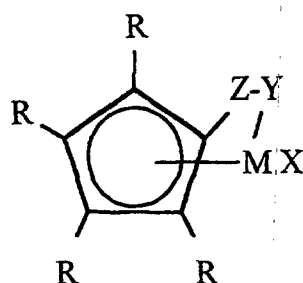
Y is -O-, -S-, -NR-, or -PR-; and

Z is SiR2, CR2, SiR2SiR2, CR2CR2, CR=CR, CR2SiR2, or GeR2, BR2, B(NR2)2, BR2BR2, B(NR2)2B(NR2)2,

wherein R is in each occurrence independently selected from the group consisting of hydrogen, hydrocarbyl, silyl, germyl, cyano, halo and combinations thereof, said R having up to 20 non-hydrogen atoms, or adjacent R groups together form a divalent derivative (that is, a hydrocarbadiyl, siladiyl or germadiyl group) thereby forming a fused ring system.

A more preferred class of such Group 4 metal coordination complexes used according to the present invention correspond to the formula :

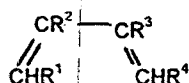
- 20 -



wherein :

M is titanium or zirconium in the +2 or +4 formal oxidation state;

X is a C5-30 conjugated diene represented by the formula:



wherein R1, R2, R3, and R4 are each independently hydrogen, aromatic, substituted aromatic, fused aromatic, substituted fused aromatic, aliphatic, substituted aliphatic, heteroatom-containing aromatic, heteroatom-containing fused aromatic, or silyl radical;

Y is -O-, -S-, -NR\*, -PR\*; and

Z is SiR\*2, CR\*2, SiR\*2SiR\*2, CR\*2CR\*2, CR\*=CR\*, CR\*2SiR\*2, or GeR\*2,

R and R\* are in each occurrence is independently selected from the group consisting of hydrogen, hydrocarbonyl, silyl, germyl, cyano, halo and combinations thereof, said R having up to 20 non-hydrogen atoms, or adjacent R groups together form a divalent derivative (that is, a hydrocarbadiyl, siladiyl or germadiyl group) thereby forming a fused ring system.

91

CP3

- 21 -

Illustrative Group 4 metal complexes that may be employed in the practice of the present invention include :

(tert-butylamido)(tetramethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)dimethylsilanetitanium (II) 1,4-diphenyl-1,3-butadiene,

5 (tert-butylamido)(2-methylindenyl)dimethylsilanetitanium (II) 1,4-diphenyl-1,3-butadiene,

(tert-butylamido)(2-methylindenyl)dimethylsilanetitanium (IV) 1,3-butadiene,

(tert-butylamido)(2,3-dimethylindenyl)dimethylsilanetitanium (II) 1,4-diphenyl-1,3-butadiene,

10 (tert-butylamido)(2,3-dimethylindenyl)dimethylsilanetitanium (IV) 1,3-butadiene,

(tert-butylamido)(2,3-dimethylindenyl)dimethylsilanetitanium (II) 1,3-pentadiene,

(tert-butylamido)(2-methylindenyl)dimethylsilanetitanium (II) 1,3-pentadiene,

(tert-butylamido)(2-methyl-4-phenylindenyl)dimethylsilanetitanium (II) 1,4-diphenyl-1,3-butadiene,

15 (tert-butylamido)(tetramethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)dimethylsilanetitanium (IV) 1,3-butadiene,

(tert-butylamido)(tetramethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)dimethylsilanetitanium (II) 1,4-dibenzyl-1,3-butadiene,

20 (tert-butylamido)(tetramethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)dimethylsilanetitanium (II) 2,4-hexadiene,

(tert-butylamido)(tetramethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)dimethylsilanetitanium (II) 3-methyl 1,3-pentadiene,

(tert-butylamido)(tetramethylcyclopentadienyl)dimethylsilanetitanium 1,3-pentadiene,

25 (tert-butylamido)(3-(N-pyrrolidinyl)inden-1-yl)dimethylsilanetitanium 1,3-pentadiene,

(tert-butylamido)(2-methyl-s-indacen-1-yl)dimethylsilanetitanium 1,3-pentadiene, and

30 (tert-butylamido)(3,4-cyclopenta(l)phenanthren-2-yl)dimethylsilanetitanium 1,4-diphenyl-1,3-butadiene.

- 22 -

Suitable activating cocatalysts for use herein include ion forming compounds (including the use of such compounds under oxidizing conditions), especially the use of ammonium-, phosphonium-, oxonium-, carbonium, silylium-, sulfonium-, or ferrocenium- salts of compatible, noncoordinating anions, Lewis acids, such as C1-30 hydrocarbyl substituted Group 13 compounds, especially tri(hydrocarbyl)aluminum- or tri(hydrocarbyl)boron compounds and halogenated (including perhalogenated) derivatives thereof, having from 1 to 20 carbons in each hydrocarbyl or halogenated hydrocarbyl group, more especially perfluorinated tri(aryl)boron compounds, and most especially tris(pentafluorophenyl)borane, and combinations of the foregoing activating cocatalysts. The foregoing activating cocatalysts have been previously taught with respect to different metal complexes in the following references: USP's 5,132,380, 5,153,157, 5,064,802, 5,321,106, 5,721,185, and 5,350,723.

Combinations of Lewis acids, especially the combination of a trialkyl aluminum compound having from 1 to 4 carbons in each alkyl group and a halogenated tri(hydrocarbyl)boron compound having from 1 to 20 carbons in each hydrocarbyl group, especially tris(pentafluorophenyl)borane, further combinations of such Lewis acid mixtures with a polymeric or oligomeric alumoxane, and combinations of a single neutral Lewis acid, especially tris(pentafluorophenyl)borane with a polymeric or oligomeric alumoxane may also be used.

Suitable ionic compounds useful as cocatalysts in one embodiment of the present invention comprise a cation which is a Bronsted acid capable of donating a proton, and a compatible, noncoordinating anion, A<sup>-</sup>. As used herein, the term "noncoordinating" means an anion or substance which either does not coordinate to the Group 4 metal containing precursor complex and the catalytic derivative derived therefrom, or which is only weakly coordinated to such complexes thereby remaining sufficiently labile to be displaced by a Lewis bases such as olefin

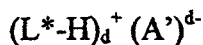
- 23 -

monomer. A noncoordinating anion specifically refers to an anion which when functioning as a charge balancing anion in a cationic metal complex does not transfer an anionic substituent or fragment thereof to said cation thereby forming neutral complexes. "Compatible anions" are anions which are not degraded to neutrality when the initially formed complex decomposes and are noninterfering with desired subsequent polymerization or other uses of the complex.

Preferred anions are those containing a coordination complex comprising one or more charge-bearing metal or metalloid atoms which anion is capable of balancing the charge of the active catalyst species (the metal cation) which may be formed when the two components are combined. Also, said anion should be sufficiently labile to be displaced by olefinic, diolefinic and acetylenically unsaturated compounds or other Lewis bases such as ethers or nitriles. Suitable metals include, but are not limited to, aluminum, gold and platinum. Suitable metalloids include, but are not limited to, boron, phosphorus, and silicon.

Compounds containing anions which comprise coordination complexes containing a single metal or metalloid atom are, of course, well known and many, particularly such compounds containing a single boron atom in the anion portion, are available commercially.

Preferably such cocatalysts may be represented by the following general formula:



wherein:

$L^*$  is a neutral Lewis base;

$(L^*-H)^+$  is a Bronsted acid;

$A'^{d-}$  is a noncoordinating, compatible anion having a charge of  $d-$ , and

$d$  is an integer from 1 to 3.

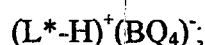
- 24 -

More preferably A'd- corresponds to the formula:  $[M^*Q_4]^-$ ;

wherein :

M\* is boron or aluminum in the +3 formal oxidation state; and

Q independently each occurrence is selected from hydride, dialkylamido,  
5 halide, hydrocarbyl, halohydrocarbyl, halocarbyl, hydrocarbyloxy,  
hydrocarbyloxy substituted-hydrocarbyl, organometal- substituted hydrocarbyl,  
organometalloid substituted-hydrocarbyl, organometal- substituted hydrocarbyloxy,  
halohydrocarbyloxy, halohydrocarbyloxy substituted hydrocarbyl, halocarbyl-  
substituted hydrocarbyl, and halo- substituted silylhydrocarbyl radicals (including  
10 perhalogenated hydrocarbyl- perhalogenated hydrocarbyloxy- and perhalogenated  
silylhydrocarbyl radicals), said Q having up to 20 carbons with the proviso that in  
not more than one occurrence is Q halide. Examples of suitable Q groups are  
disclosed in USP's Patent 5,296,433 and WO 98/27119, as well as elsewhere. In a  
more preferred embodiment, d is one, that is, the counter ion has a single negative  
15 charge and is A'-. Activating cocatalysts comprising boron which are particularly  
useful in the preparation of catalysts of this invention may be represented by the  
following general formula:



wherein:

20 L\* is as previously defined;

B is boron in a formal oxidation state of 3; and

Q is a hydrocarbyl-, hydrocarbyloxy-, organometal- substituted  
hydrocarbyloxy, fluorinated hydrocarbyl-, fluorinated hydrocarbyloxy-, or  
fluorinated silylhydrocarbyl- group of up to 20 nonhydrogen atoms, with the  
25 proviso that in not more than one occasion is Q hydrocarbyl.

Most preferably, Q is each occurrence a fluorinated aryl group, or dialkylaluminumoxyphenyl group, especially, a pentafluorophenyl group or diethylaluminumoxyphenyl group.

Illustrative, but not limiting, examples of boron compounds which may be used as an activating cocatalyst in the preparation of the improved catalysts of this invention are tri-substituted ammonium salts such as:

trimethylammonium tetraphenylborate,

methyldioctadecylammonium tetraphenylborate,

triethylammonium tetraphenylborate,

10 tripropylammonium tetraphenylborate,

tri(n-butyl)ammonium tetraphenylborate,

methyltetradecyloctadecylammonium tetraphenylborate,

N,N-dimethylanilinium tetraphenylborate,

N,N-diethylanilinium tetraphenylborate,

15 N,N-dimethyl(2,4,6-trimethylanilinium) tetraphenylborate,

trimethylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate,

methylditetradecylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate,

methyldioctadecylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate,

triethylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate,

20 tripropylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate,

tri(n-butyl)ammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate,

tri(sec-butyl)ammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate,

N,N-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate,

N,N-diethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate,

25 N,N-dimethyl(2,4,6-trimethylanilinium) tetrakis(pentafluorophenyl)borate,

trimethylammonium tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borate,

triethylammonium tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borate,

tripropylammonium tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borate,

tri(n-butyl)ammonium tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borate,

30 dimethyl(t-butyl)ammonium tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borate,

- 26 -

N,N-dimethylanilinium tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borate,  
N,N-diethylanilinium tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borate, and  
N,N-dimethyl-(2,4,6-trimethylanilinium) tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorophenyl)borate.

Dialkyl ammonium salts such as:

- 5 dioctadecylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate,  
ditetradecylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, and  
dicyclohexylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate.

Tri-substituted phosphonium salts such as:

- triphenylphosphonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate,  
10 methyldioctadecylphosphonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, and  
tri(2,6-dimethylphenyl)phosphonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate.

- Preferred are those cocatalysts which are referred to in this application as  
armeenium salts of boron containing anions, more particularly, triammonium salts,  
containing one or two C14-C20 alkyl groups on the ammonium cation and anions  
15 which are tetrakis(pentafluorophenyl)borate. Especially preferred armeenium salt  
cocatalysts are methyldi(octadecyl)ammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate  
and methyldi(tetradecyl)ammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, or mixtures  
including the same. Such mixtures include protonated ammonium cations derived  
from amines comprising two C14, C16 or C18 alkyl groups and one methyl group.  
20 Such amines are referred to herein as armeens and the cationic derivatives thereof  
are referred to as armeenium cations. They are available from Witco Corp., under  
the trade name Kemamine™ T9701, and from Akzo-Nobel under the trade name  
Armeen™ M2HT.

- Another suitable ammonium salt, especially for use in heterogeneous  
25 catalyst compositions is formed upon reaction of a organometal or organometalloid  
compound, especially a tri(C1-6alkyl)aluminum compound with an ammonium salt  
of a hydroxyaryltris(fluoroaryl)borate compound. The resulting compound is an  
organometaloxaryltris(fluoroaryl)borate compound which is generally insoluble in  
aliphatic liquids. Typically, such compounds are advantageously precipitated on

94

17  
96

- 27 -

support materials, such as silica, alumina or trialkylaluminum passivated silica, to form a supported cocatalyst mixture. Examples of suitable compounds include the reaction product of a tri(C1-6 alkyl)aluminum compound with the ammonium salt of hydroxyaryltris(fluoroaryl)borate. Exemplary fluoroaryl groups include

5 perfluorophenyl, perfluoronaphthyl, and perfluorobiphenyl.

Particularly preferred hydroxyaryltris(fluoroaryl)-borates include the ammonium salts, especially the foregoing ammonium salts of:

(4-dimethylaluminumoxy-1-phenyl)tris(pentafluorophenyl)borate,

(4-dimethylaluminumoxy-3,5-di(trimethylsilyl)-1-

10 phenyl)tris(pentafluorophenyl)borate,

(4-dimethylaluminumoxy-3,5-di(t-butyl)-1-phenyl)tris(pentafluorophenyl)borate,

(4-dimethylaluminumoxy-1-benzyl)tris(pentafluorophenyl)borate,

(4-dimethylaluminumoxy-3-methyl-1-phenyl)tris(pentafluorophenyl)borate,

(4-dimethylaluminumoxy-tetrafluoro-1-phenyl)tris(pentafluorophenyl)borate,

15 (5-dimethylaluminumoxy-2-naphthyl)tris(pentafluorophenyl)borate,

4-(4-dimethylaluminumoxy-1-phenyl)phenyltris(pentafluorophenyl)borate,

4-(2-(4-(dimethylaluminumoxyphenyl)propane-2-

yl)phenoxy)tris(pentafluorophenyl)borate,

(4-diethylaluminumoxy-1-phenyl)tris(pentafluorophenyl)borate,

20 (4-diethylaluminumoxy-3,5-di(trimethylsilyl)-1-

phenyl)tris(pentafluorophenyl)borate,

(4-diethylaluminumoxy-3,5-di(t-butyl)-1-phenyl)tris(pentafluorophenyl)borate,

(4-diethylaluminumoxy-1-benzyl)tris(pentafluorophenyl)borate,

(4-diethylaluminumoxy-3-methyl-1-phenyl)tris(pentafluorophenyl)borate,

25 (4-diethylaluminumoxy-tetrafluoro-1-phenyl)tris(pentafluorophenyl)borate,

(5-diethylaluminumoxy-2-naphthyl)tris(pentafluorophenyl)borate,

4-(4-diethylaluminumoxy-1-phenyl)phenyltris(pentafluorophenyl)borate,

4-(2-(4-(diethylaluminumoxyphenyl)propane-2-

yl)phenoxy)tris(pentafluorophenyl)borate,

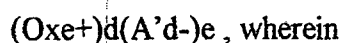
30 (4-diisopropylaluminumoxy-1-phenyl)tris(pentafluorophenyl)borate,

- 28 -

- (4-diisopropylaluminumoxy-3,5-di(trimethylsilyl)-1-phenyl)tris(pentafluorophenyl)borate,  
 (4-diisopropylaluminumoxy-3,5-di(t-butyl)-1-phenyl)tris(pentafluorophenyl)borate,  
 (4-diisopropylaluminumoxy-1-benzyl)tris(pentafluorophenyl)borate,  
 5 (4-diisopropylaluminumoxy-3-methyl-1-phenyl)tris(pentafluorophenyl)borate,  
 (4-diisopropylaluminumoxy-tetrafluoro-1-phenyl)tris(pentafluorophenyl)borate,  
 (5-diisopropylaluminumoxy-2-naphthyl)tris(pentafluorophenyl)borate,  
 4-(4-diisopropylaluminumoxy-1-phenyl)phenyltris(pentafluorophenyl)borate, and  
 4-(2-(4-(diisopropylaluminumoxyphenyl)propane-2-yl)phenoxy)tris(pentafluorophenyl)borate.

An especially preferred ammonium compound is methyl-di(tetradecyl)ammonium (4-diethylaluminumoxy-1-phenyl)tris(pentafluorophenyl)borate, methyl-di(hexadecyl)ammonium (4-diethylaluminumoxy-1-phenyl)tris(pentafluorophenyl)borate,  
 15 methyl-di(octadecyl)ammonium (4-diethylaluminumoxy-1-phenyl)tris(pentafluorophenyl)borate, and mixtures thereof. The foregoing complexes are disclosed in WO96/28480, which is equivalent to USSN 08/610,647, filed March 4, 1996, and in WO 98/27119 filed December 18, 1996.

Another suitable activating cocatalyst comprises a salt of a cationic oxidizing agent and a noncoordinating, compatible anion represented by the formula:



Oxe<sup>+</sup> is a cationic oxidizing agent having a charge of e<sup>+</sup>;

e is an integer from 1 to 3; and

25 A'd<sup>-</sup> and d are as previously defined.

Examples of cationic oxidizing agents include: ferrocenium, hydrocarbyl-substituted ferrocenium, Ag<sup>+</sup>, or Pb<sup>2+</sup>. Preferred embodiments of A'd<sup>-</sup> are those

- 29 -

anions previously defined with respect to the Bronsted acid containing activating cocatalysts, especially tetrakis(pentafluorophenyl)borate.

Another suitable activating cocatalyst comprises a compound which is a salt of a carbenium ion and a noncoordinating, compatible anion represented by the formula:



wherein:

$\text{C}^+$  is a C1-20 carbenium ion; and

$\text{A}^-$  is a noncoordinating, compatible anion having a charge of -1. A preferred carbenium ion is the trityl cation, i.e. triphenylmethylium.

A further suitable activating cocatalyst comprises a compound which is a salt of a silylium ion and a noncoordinating, compatible anion represented by the formula:



wherein:

R is C1-10 hydrocarbyl;

$\text{X}'$  is a Lewis base;

n is 0, 1 or 2, and

$\text{A}^-$  is as previously defined.

Preferred silylium salt activating cocatalysts are trimethylsilylium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, triethylsilylium tetrakis(pentafluorophenyl)borate and ether substituted adducts thereof. Silylium salts have been previously generically disclosed in J. Chem Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384, as well as Lambert, J. B., et al., Organometallics, 1994, 13, 2430-2443. The use of the above

- 30 -

silylium salts as activating cocatalysts for addition polymerization catalysts is claimed in USP 5,625,087.

Certain complexes of alcohols, mercaptans, silanols, and oximes with tris(pentafluorophenyl)borane are also effective cocatalysts and may be used  
5 according to the present invention. Such cocatalysts are disclosed in USP 5,296,433.

In one preferred embodiment, the cocatalyst will comprise a compound corresponding to the formula:  $(A+a)b(EJ)_j-cd$ ,

wherein:

10 A is a cation of charge +a,

E is an anion group of from 1 to 30 atoms, not counting hydrogen atoms, further containing two or more Lewis base sites;

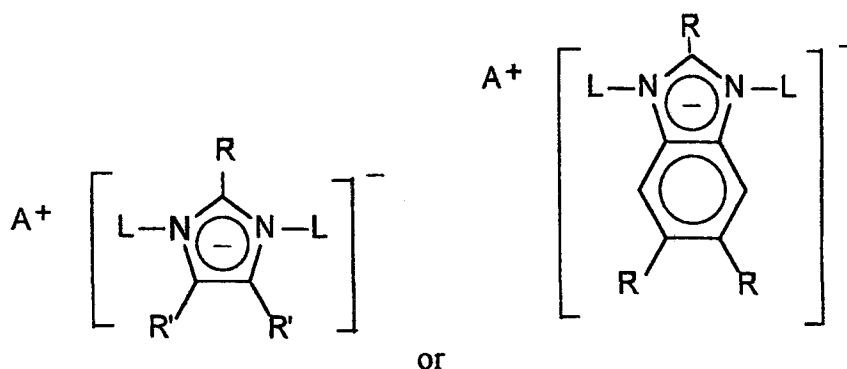
J independently each occurrence is a Lewis acid coordinated to at least one Lewis base site of E, and optionally two or more such J groups may be  
15 joined together in a moiety having multiple Lewis acidic functionality,

j is a number from 2 to 12 and

a, b, c, and d are integers from 1 to 3, with the proviso that  $a \times b$  is equal to  $c \times d$ . Such compounds are disclosed and claimed in USSN 09/251664, filed February 17, 1999.

20 Examples of most highly preferred cocatalysts of this class are substituted imidizolide anions having the following structures:

- 31 -



wherein :

A<sup>+</sup> is as previously defined, and preferably is a trihydrocarbyl ammonium cation, containing one or two C10-40 alkyl groups, especially, methyldioctadecylammonium cation,

R' is in each occurrence is independently selected from the group consisting of hydrogen, hydrocarbyl, silyl, germyl, cyano, halo and combinations thereof, each said R' having up to 30 non-hydrogen atoms (especially methyl or a C10 or higher hydrocarbyl group), and

L is a trisfluoroarylboron or trisfluoroarylaluminum compound containing three C6-20 fluoroaryl- groups, especially pentafluorophenyl groups.

The molar ratio of catalyst/cocatalyst employed preferably ranges from 1:10 to 10:1, more preferably from 1:5 to 5:1, most preferably from 1:1.5 to 1.5:1. Preferably, the catalyst and activating cocatalyst are present on the support in an amount of from 5 to 200, more preferably from 10 to 75 micromoles per gram of support.

Preferred supports for use in the present invention include highly porous silicas, aluminas, aluminosilicates, and mixtures thereof. The most preferred support material is silica. The support material may be in granular, agglomerated, pelletized, or any other physical form. Suitable materials include, but are not limited to, silicas available from Grace Davison (division of W.R. Grace & Co.) under the designations SD 3216.30, Davison Syloid 245, Davison 948 and Davison

- 32 -

952, and from Crossfield under the designation ES70, and from Degussa AG under the designation Aerosil 812; and aluminas available from Akzo Chemicals Inc. under the designation Ketzen Grade B.

Supports suitable for the present invention preferably have a surface area as determined by nitrogen porosimetry using the B.E.T. method from 10 to about 1000 m<sup>2</sup>/g, and preferably from about 100 to 600 m<sup>2</sup>/g. The pore volume of the support, as determined by nitrogen adsorption, advantageously is from about 0.1 to 3 cm<sup>3</sup>/g, preferably from about 0.2 to 2 cm<sup>3</sup>/g. The average particle size depends upon the process employed, but typically is from 0.5 to 500 μm, preferably from 1 to 100 μm.

Both silica and alumina are known to inherently possess small quantities of hydroxyl functionality. When used as a support herein, these materials are preferably subjected to a heat treatment and/or chemical treatment to reduce the hydroxyl content thereof. Typical heat treatments are carried out at a temperature from 30°C to 1000°C (preferably 250°C to 800°C for 4 hours or greater) for a duration of 10 minutes to 50 hours in an inert atmosphere or air or under reduced pressure, i.e., at a pressure of less than 200 Torr. When calcination occurs under reduced pressure, preferred temperatures are from 100 to 800°C. Residual hydroxyl groups are then removed via chemical treatment. Typical chemical treatments include contacting with Lewis acid alkylating agents such as trihydrocarbyl aluminum compounds, trihydrocarbylchlorosilane compounds, trihydrocarbylalkoxysilane compounds or similar agents.

The support may be functionalized with a silane or chlorosilane functionalizing agent to attach thereto pendant silane -(Si-R)=, or chlorosilane -(Si-Cl)= functionality, wherein R is a C1-10 hydrocarbyl group. Suitable functionalizing agents are compounds that react with surface hydroxyl groups of the support or react with the silicon or aluminum of the matrix. Examples of suitable functionalizing agents include phenylsilane, hexamethyldisilazane diphenylsilane, methylphenylsilane, dimethylsilane, diethylsilane, dichlorosilane, and

- 33 -

dichlorodimethylsilane. Techniques for forming such functionalized silica or alumina compounds were previously disclosed in U.S. Patents 3,687,920 and 3,879,368.

In the alternative, the functionalizing agent may be an aluminum component selected from an alumoxane or an aluminum compound of the formula  $AlR^1x'R^2y'$ , wherein:

$R^1$  independently each occurrence is hydride or  $R^\#$ ,

$R^2$  is hydride,  $R^\#$  or  $OR^\#$ ,

$R^\#$  in each occurrence is independently selected from the group consisting of hydrogen, hydrocarbyl, silyl, said  $R^\#$  having up to 20 non-hydrogen atoms,

$x'$  is 2 or 3,

$y'$  is 0 or 1

and the sum of  $x'$  and  $y'$  is 3.

Examples of suitable  $R^1$  and  $R^2$  groups include methyl, methoxy, ethyl, ethoxy, propyl (all isomers), propoxy (all isomers), butyl (all isomers), butoxy (all isomers), phenyl, phenoxy, benzyl, and benzyloxy. Preferably, the aluminum component is selected from the group consisting of tri(C1-4 hydrocarbyl)aluminum compounds. Most preferred aluminum components are trimethylaluminum, triethylaluminum, tri-isobutylaluminum, and mixtures thereof.

Such treatment typically occurs by:

- (a) adding to the calcined silica sufficient solvent to achieve a slurry;

- 34 -

- (b) adding to the slurry the agent in an amount of 0.1 to 5 mmol agent per gram of calcined silica, preferably 1 to 2.5 mmol agent per gram of calcined silica to form a treated support;
- 5 (c) washing the treated support to remove unreacted agent to form a washed support, and
- (d) drying the washed support by heating and/or by subjecting to reduced pressure.

10 In one embodiment of the process of the invention, olefin(s), preferably ethylene or propylene or combinations thereof are prepolymerised in the presence of the catalyst or catalyst system of the invention prior to the main polymerisation. The prepolymerisation can be carried out batchwise or continuously in gas, solution or slurry phase including at elevated pressures. The prepolymerisation can  
15 take place with any alpha-olefin monomer or combination and/or in the presence of any molecular weight controlling agent such as hydrogen. For details on prepolymerisation see U.S. Pat. Nos. 4,923,833, 5,283,278 and 4,921,825 and EP-B-0279 863 all of which are herein fully incorporated by reference.

20 In another embodiment of the invention, the supported catalyst system of the invention includes an antistatic agent, for example, those described in U.S. Pat. No. 5,283,278, which is fully incorporated herein by reference. Non-limiting examples of antistatic agents include, alcohol, thiol, silanol, diol, ester, ketone, aldehyde, acid, amine, and ether compounds. Tertiary amines, ethoxylated amines,  
25 and polyether compounds are preferred. The antistatic agent can be added at any stage in the formation of the supported catalyst system of the invention.

In another embodiment of the invention, the supported catalyst system of the invention includes a polyolefin wax or tackifier or the like.

98

21  
100

- 35 -

The following non limiting examples illustrate the present invention.

### Examples

#### 5 Preparation of TEA-treated silica.

A 450 Kg sample of 948 silica (available from Grace-Davison) was fluidized in nitrogen and heated at 250 °C for 5 hours. A 63.5 Kg sample was added to a 750 L vessel under nitrogen, and 150 L dry, oxygen free hexane was added to form a slurry. STADIS was added to a concentration of 150 ppmw/Kg silica. Next, 61.6 Kg of a 1.21 M solution of triethylaluminum in hexane was added over 30 minutes, with cooling to maintain the temperature of the slurry at 30 +/- 2 °C. On completion of addition, the mixture was stirred for a further 30 minutes, and the free solvent was removed by filtration. A further 217 L of hexane was introduced, the mixture was stirred for 10 minutes, and the solvent was again withdrawn by filtration. This process was repeated until the residual aluminum in the wash solvent was less than 0.5 mmol Al/L solvent (approximately 4 washes total). The treated silica was reslurried in 217 L hexane, STADIS was introduced at a concentration of 150 ppmw/Kg treated silica, and the slurry was transferred to a 800 L horizontal rotary drier. The treated silica was dried under vacuum (~ 10 torr) at maximum temperature of 60 °C until the residual solvent was less than 1% by weight.

#### Preparation of the Catalyst

25 In a 180 L Pfaudler reactor under nitrogen was added 25.9 Kg of a 10.0 wt.% solution of bis(hydrogenated tallow alkyl)methyl ammonium tris(pentafluorophenyl)(4-hydroxyphenyl)borate, prepared as described in PCT98/27119. To the stirred solution was added 25.8 Kg dry, oxygen free toluene to bring the solution concentration to 0.04 M. After 10 minutes, 2.1 Kg of a toluene solution of triethylaluminum (1.01 M) was added. The solution was mixed for 30 minutes while maintaining a temperature of 20 +/- 2 °C.

- 36 -

The solution was next introduced into the rotary drier via atomising nozzles with rapid agitation of the treated silica. On completion of addition, the impregnated material was allowed to mix for 30 minutes. At this time the solvent was removed under vacuum (~10 torr) at a temperature up to a maximum of 40 °

- 5 C. The solids were dried to a maximum residual solvent content of  $\leq 0.2\%$  by weight.

With constant mixing of the modified silica, 9.85 Kg of a 8.32% by weight solution of (t-butylamido)(tetramethyl- $\eta$ 5-cyclopentadienyl)dimethylsilanetitanium (II)  $\eta$ 4-3-methyl-1,3-pentadiene (prepared as described in US 5,470,993, example 10 17) in heptane was introduced into the rotary drier via atomizing nozzels. On completion of addition, the dry solid was agitated for a further 1 hour. At this time, the solids were dried to a residual solvent content of  $\leq 0.2\%$  by weight. A total of 74.7 Kg of finished catalyst was recovered.

15 Example 1

The process is carried out in a fluidised bed gas phase polymerisation reactor consisting of a vertical cylinder of diameter 0.74 m and height 7 m and surmounted by a velocity reduction chamber. In its lower part, the reactor is 20 equipped with a fluidisation grid and an external line for recycling gas, connecting the top of the velocity reduction chamber to the lower part of the reactor, situated under the fluidisation grid. The gas recycling line is equipped with a compressor and with a heat transfer means. Opening into the gas recycling line there are, in particular, the feed lines for ethylene, 1-hexene, hydrogen and nitrogen, which 25 represent the main constituents of the gas reaction mixture passing through the fluidised bed.

Above the fluidisation grid the reactor contains a fluidised bed consisting of a linear low density polyethylene powder. The gas reaction mixture, which contains 30 ethylene, 1-hexene, hydrogen and nitrogen passes through the fluidised bed at a pressure of 2 MPa, at 75 °C and with an upward fluidisation velocity of 0.36 m/s.

99

22  
101

- 37 -

STADIS 425 is used as process aid additive. It is diluted in pentane in a ratio of 15 g of STADIS 425 per litre of pentane.

5 The fluidised bed reactor is pre-loaded by introducing directly STADIS 425 in the bed in an amount equal to 50 ppm of STADIS 425 versus the total bed weight, whose initial height is 3 m.

10 The catalyst (prepared as above) introduction into the reactor starts just after the above pre-load procedure.

Simultaneously, STADIS 425 (same dilution as above) is directly introduced into the fluidised bed reactor in an amount equal to 50 ppm of STADIS 425 versus the total olefin introduction.

15 The polymerisation starts smoothly with an ethylene pressure of 6 bars. Bed height is then increased to 5m. At this stage, a sample S1 of polymer is taken from the reactor. Ethylene pressure is then increased in parallel with production rate to 8 bars then 10 bars and beyond.

20 Under these conditions a linear low density polyethylene with a density of 0.918, a melt index of 1.2g/10 minutes under a 2.16-kg load at 190 °C is manufactured successfully at an output of 110 kg/h with a catalyst productivity of 3000 g of polymer per g of catalyst without any perturbations.

25 At the end of the run, the reactor was opened/inspected and revealed no indication of fouling, i.e. the reactor wall (cylindrical section as well as bulb) was perfectly clean.

30

- 38 -

### Comparative Example 1

The process is carried out in exactly the same reactor as in example 1 under  
5 the same operating conditions as those prevailing in example 1 (gas phase  
composition, pressure, temperature, catalyst, ...), excepted that no process aid  
additive is used.

The polymerisation starts again with an ethylene pressure of 6 bars. Bed  
10 height is then increased to 5m. At this stage, a sample SC1 of polymer is taken  
from the reactor. Ethylene pressure is then increased in parallel with production  
rate to 8 bars.

Under these conditions a linear low density polyethylene with a density of  
15 0.918, a melt index of 1.2g/10 minutes under a 2.16-kg load at 190 °C is  
manufactured at an output of 100 kg/h with a catalyst productivity limited to 2000  
g of polymer per g of catalyst.

The reaction operation is characterised by significant perturbations, like  
temperature fluctuations in the bed and production of polymer agglomerates.

20

At the end of the run, the reactor was opened/inspected and revealed clear  
indication of fouling, i.e. the reactor wall is fouled with polymer powder, a lot of  
fines are accumulated in the bulb, and some large agglomerates are found on the  
grid.

25

### Analysis of polymer powder samples S1 and SC1

The compressibility property of the polymer samples has been measured  
30 with a typical "Johanson Indicizer™ System" apparatus. More information on said  
apparatus and its principle can be found in "Bulk Solids Handling" Vol. 12, N°2,

- 39 -

May 1992, pages 237-240 and in "Part E : Journal of Process Mechanical Engineering", 1996, pages 1 to 8, the content of which is hereby incorporated by reference.

5 The compressibility (%) value is calculated from the following equation

$$C = (BDI - FDI) * 100 / BDI$$

wherein :

C is the Compressibility (%)

BDI is the Bin Density Index which represents the bulk density inside a  
10 typical bin

FDI is the Feed Density Index which represents the bulk density at typical  
hopper outlet (silo of 3 m diameter ; cone aperture of 30cm ; cone 1/2 angle  
of 20° )

15 All the measurements have been done at a temperature of 55°C in order to  
better reflect the operating process conditions.

The compressibility values of the polymer powder samples are :

C = 8.08 for S1 which is synonymous of a very good flowability

20 C = 13.09 for SC1 which is indicative of a poor flowability.

Claims

5           1. Process for the gas-phase (co-)polymerisation of olefins in a fluidised bed reactor using a metallocene catalyst in the presence of a process aid additive characterised in that the additive comprises at least one of the components selected from :

- 10               (1) a polysulfone copolymer,  
                  (2) a polymeric polyamine, and  
                  (3) an oil-soluble sulfonic acid.

15           2. Process according to claim 1 wherein the process aid additive is directly added into the polymerisation zone.

              3. Process according to claim 2 wherein the process aid additive is directly added into the fluidised bed polymerisation reaction zone.

20           4. Process according to any of the preceding claims wherein the process aid additive is not added in admixture with the catalyst or the cocatalyst.

25           5. Process according to any of the preceding claims wherein the process aid additive comprises at least two components selected from above components (1), (2) and (3).

              6. Process according to claim 5 wherein the process aid additive comprises a mixture of (1), (2) and (3).

30           7. Process according to any of the preceding claims wherein the process aid additive comprises about 5-70 weight percent polysulfone copolymer, 5-70 weight percent polymeric polyamine, and 5-70 weight percent oil-soluble sulfonic acid.

- 41 -

8. Process according to any of the preceding claims wherein the process aid additive represents from about 0.3 to about 70, preferably from about 0.9 to about 35 parts by weight per million parts by weight of the total olefin introduced into the reactor.

9. Process according to any of the preceding claims wherein the reactor is pre-loaded with the said process aid additive before the metallocene catalyst is introduced into the reactor.

10. Process according to claim 9 wherein the pre-load is performed solely on the seed bed polymer.

11. Process according to any of the preceding claims wherein the process aid additive is selected from STADIS 450 and STADIS 425.

12. Process according to any of the preceding claims wherein the sole or main olefin is either ethylene or propylene, and the optional comonomer is selected from but-1-ene, pent-1-ene, hex-1-ene, 4-methylpent-1-ene and oct-1-ene.

102

25  
104

BPCL Case 9197/B365(1)

AbstractProcess for the gas-phase (co-)polymerisation of olefins in a fluidised bed reactor

The present invention relates to a process for the gas-phase (co-)polymerisation of olefins in a fluidised bed reactor using a metallocene catalyst characterised in that the polymerisation is performed in the presence of a process aid additive.

103 106

A TODOS AQUELLOS A QUIENES LOS PRESENTES DOCUMENTOS PUEDAN  
CONCERNIR, YO, RICHARD JOHN SAVILLE de la ciudad de Londres, NOTARIO  
PÚBLICO por autoridad real debidamente admitido y juramentado, certifico por la  
presente que el certificado aplicado al documento aquí anexo relacionado con la  
solicitud de patente N°. 99430008.5 fue emitido en formato de copia por la  
OFICINA EUROPEA DE PATENTES de la Haya, Países Bajos.

En Fé y testimonio de lo anterior, YO, el dicho notario he suscrito con mi nombre y  
colocado y fijado mi sello oficial en Londres hoy seis de Julio de dos mil.

(SELLO EN RELIEVE QUE DICE: "RICHARD JOHN SAVILLE

NOTARIO PÚBLICO

PROCESO PARA LA (CO)POLIMERIZACION EN FASE GASEOSA DE OLEFINAS EN UN REACTOR DE LECHO FLUIDIFICADO

La presente invención se relaciona con un proceso para la (co)polimerización en fase gaseosa de olefinas en un reactor de lecho fluidificado usando un catalizador de metalloceno.

La presente invención se relaciona también con un proceso para evitar la formación de suciedad durante la (co)polimerización en fase gaseosa de olefinas en un reactor de lecho fluidificado utilizando un catalizador de metalloceno.

La presente invención se relaciona igualmente con un proceso para mejorar la capacidad de flujo de los polímeros y las características de fluidificación durante la (co)polimerización en fase gaseosa de olefinas en un reactor de lecho fluidificado utilizando un catalizador de metalloceno.

Los procesos para la co-polimerización de olefinas en fase gaseosa son ya bien conocidos en la técnica. Dichos procesos pueden ser realizados, por ejemplo, introduciendo el monómero y comonómero gaseosos en un lecho agitado y/o fluidificado por gas que comprende poliolefina y un catalizador para la polimerización.

En la polimerización de olefinas en lecho fluidificado por gas, la polimerización se efectúa en un reactor de lecho fluidificado en donde se mantiene un lecho de partículas poliméricas en estado fluidificado por medio de una corriente gaseosa ascendente que comprende el monómero de reacción gaseoso. El inicio de dicha polimerización utiliza generalmente un lecho de partículas poliméricas similar al polímero que se desea producir. En el transcurso de la polimerización, se genera polímero nuevo por la polimerización catalítica del monómero y el producto polímero se extrae para mantener el lecho en un volumen más o menos constante. Un proceso de buena reputación industrial utiliza una rejilla de fluidificación para distribuir el gas fluidificante en el lecho y para actuar como soporte para este último cuando se interrumpe el suministro de gas. El polímero producido se extrae generalmente del reactor por vía de un conducto de

descarga dispuesto en la porción inferior del reactor, cerca de la rejilla de fluidificación. El lecho fluidificado consiste en un lecho de partículas poliméricas en crecimiento. Este lecho se mantiene en estado fluidificado mediante el flujo ascendente continuo de un gas fluidificante desde la base del reactor.

La polimerización de olefinas es una reacción exotérmica y, por tanto, es necesario proporcionar medios para enfriar el lecho y disipar así el calor de polimerización. En ausencia de dicho enfriamiento, el lecho aumentaría de temperatura y, por ejemplo, el catalizador llegaría a ser inactivo o bien el lecho comenzaría a fundirse. En la polimerización de olefinas en lecho fluidificado, el método preferido para disipar el calor de polimerización consiste en suministrar al reactor de polimerización un gas, el gas fluidificante, que se encuentra a una temperatura más baja que la temperatura de polimerización deseada, pasar el gas a través del lecho fluidificado para extraer el calor de polimerización, separar el gas del reactor y enfriarlo mediante su paso a través de un intercambiador de calor externo y reciclarlo al lecho. La temperatura del gas de reciclaje se puede ajustar en el intercambiador de calor para mantener el lecho fluidificado a la temperatura de polimerización deseada. En este método de polimerización de alfa-olefinas, el gas de reciclaje comprende generalmente las olefinas monómeras y comonómeras, opcionalmente junto, por ejemplo, con un gas diluyente inerte tal como nitrógeno, o un agente de transferencia de cadenas gaseoso tal como hidrógeno. Así, el gas de reciclaje sirve para suministrar el monómero al lecho, para fluidificar el lecho y para mantener el lecho a la temperatura deseada. Los monómeros consumidos por la reacción de polimerización son reemplazados normalmente añadiendo gas o líquido de reposición a la zona de polimerización o circuito de reacción.

Igualmente, es bien sabido que se pueden utilizar convenientemente catalizadores de metallocenos para la (co)polimerización de olefinas. En particular, se ha informado de que los catalizadores de metallocenos pueden ser utilizados ahora con éxito en procesos de polimerización en suspensión o en fase líquida en plantas industriales. Desafortunadamente esto no es el caso para el proceso en fase gaseosa en donde siguen existiendo muchos problemas. Por ejemplo, los

28  
109

106

catalizadores de metallocenos tienen tendencia a formar suciedad en el proceso de polimerización en fase gaseosa. Al parecer una fluidificación no uniforme así como una pobre transferencia de calor en el proceso de polimerización son fenómenos que se dan frecuentemente en fase gaseosa cuando se utilizan catalizadores de metallocenos. La explicación de ello podría ser que las partículas poliméricas de metallocenos tienen una mayor tendencia a adherirse entre sí o a las paredes del reactor y a continuar polimerizando y con frecuencia se funden entre sí y forman trozos pequeños de tales partículas, lo cual puede ser perjudicial para un proceso continuo, en particular para un proceso en lecho fluidificado. Otro problema relacionado con el uso de catalizadores de metallocenos en un proceso en lecho fluidificado reside en el perfil cinético de actividad muy particular exhibido por este catalizador; realmente, en la bibliografía al respecto se ha informado de que el perfil cinético de la actividad de los metallocenos es el responsable de la mayoría de los problemas de polimerización a resolver cuando este tipo de catalizador se introduce en el reactor, cuyos problemas son incluso más exacerbados durante el inicio de la polimerización. De este modo, existe la necesidad en la técnica de disponer de un proceso para la producción con éxito de poliolefinas en plantas industriales en fase gaseosa utilizando un catalizador de metalloceno.

La Entidad Solicitante ha encontrado ahora de manera sorprendente un proceso sencillo y eficaz que resuelve los problemas encontrados en la polimerización de olefinas en fase gaseosa utilizando un catalizador de metalloceno.

De acuerdo con la presente invención, se ha encontrado ahora un proceso para la (co)polimerización en fase gaseosa de olefinas en un reactor de lecho fluidificado utilizando un catalizador de metalloceno, en presencia de un aditivo auxiliar para el proceso, caracterizado porque el aditivo comprende al menos uno de los componentes seleccionados entre:

- (1) un copolímero de polisulfona;
- (2) una poliamina polimérica; y

(3) un ácido sulfónico soluble en aceite.

Con preferencia, el aditivo auxiliar para el proceso comprende al menos dos componentes elegidos entre los referidos componentes (1), (2) y (3). Más preferentemente, el aditivo auxiliar para el proceso comprende una mezcla de (1), (2) y (3).

El aditivo auxiliar para el proceso se puede añadir en cualquier punto del sistema de polimerización en lecho fluidificado, por ejemplo, en el propio reactor, por debajo de la rejilla de fluidificación o por encima de la rejilla en el lecho fluidificado, por encima del lecho fluidificado, en la zona de desprendimiento de polvo del reactor (conocida también como zona de reducción de velocidad), en cualquier punto del circuito de reacción o línea de reciclo, etc. De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, el aditivo auxiliar para el proceso se añade directamente a la zona de polimerización. Para los fines de la presente invención y reivindicaciones adjuntas, la "zona de polimerización" representa la zona de reacción consistente en el propio lecho fluidificado y en la región por encima del lecho fluidificado que consiste en la zona de desprendimiento de polvo y/o la zona de reducción de velocidad. El aditivo auxiliar para el proceso se añade con preferencia directamente a la zona de reacción de polimerización en lecho fluidificado. Igualmente, de acuerdo con la presente invención es particularmente preferible que el aditivo auxiliar para el proceso no se añada en mezcla con un componente catalítico tal como el propio catalizador o el co-catalizador.

De acuerdo con la presente invención, el componente de copolímero de polisulfona del aditivo auxiliar para el proceso (designado frecuentemente como copolímero de olefina-dióxido de azufre, olefina-polisulfonas o poli(olefinsulfona)) es un polímero, preferentemente un polímero lineal, en donde se considera que la estructura es la de copolímeros alternos de las olefinas y dióxido de azufre, presentando una relación molar 1:1 de los comonómeros con las olefinas en una disposición de cabeza a cola. Con preferencia, el copolímero de polisulfona consiste esencialmente en alrededor de

107

29  
40

50 moles por ciento de unidades de dióxido de azufre, alrededor de 40 a 50 moles por ciento de unidades derivadas de uno o más 1-alquenos que tienen cada uno de ellos de 6 a 24 átomos de carbono aproximadamente, y alrededor de 0 a 10 moles por ciento de unidades derivadas de un compuesto olefínico que tiene la fórmula  $ACH=CHB$  en donde A es un grupo que tiene la fórmula  $-(C_xH_{2x})-COOH$  en donde x es de 0 a 17 aproximadamente y B es hidrógeno o carboxilo, con la condición de que cuando B es carboxilo, x es 0, y en donde A y B conjuntamente pueden ser un grupo anhídrido dicarboxílico.

Con preferencia, el copolímero de polisulfona usado en la presente invención tiene un peso molecular medio en peso de 10.000 a 1.500.000, con preferencia de 50.000 a 900.000. Las unidades derivadas de dicho o dichos 1-alquenos se derivan preferentemente de alquenos de cadena lineal que tienen 6-18 átomos de carbono, por ejemplo, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno y 1-octadeceno. Ejemplos de unidades derivadas de dicho o dichos compuestos que tienen la fórmula  $ACH=CHB$  son unidades derivadas de ácido maleico, ácido acrílico, ácido 5-hexenóico. Para otros detalles referentes a polisulfonas particularmente adecuadas para usarse en la presente invención, se puede hacer referencia a las **Patentes UK 1.432.265, 1.432.266** y a las **Patentes US 3.811.848 y 3.917.466**.

Un copolímero de polisulfona preferido es 1-deceno-polisulfona que tiene una viscosidad inherente (medida como una solución al 0,5% en peso en tolueno a 30°C) comprendida entre 0,04 dl/g y 1,6 dl/g aproximadamente.

De acuerdo con la presente invención, el componente de poliamina polimérica del aditivo auxiliar para el proceso es con preferencia una poliamina polimérica que tiene la fórmula general:



en donde:

$R^1$  es un grupo hidrocarbilo alifático de 8 a 24 átomos de carbono;

$R^2$  es un grupo alquilenos de 2 a 6 átomos de carbono;

$R^3$  es el grupo  $-R^2-HNR^1$ ;

R es R<sup>1</sup> o un grupo hidrocarbilo-alquileo N-alifático de fórmula R<sup>1</sup>NHR<sup>2</sup>;

a, b y c son enteros de 0-20 y x es 1 o 2; con la condición de que cuando R es R<sup>1</sup> entonces a es un entero de 2 a 20 y b=c=0, y cuando R es R<sup>1</sup>NHR<sup>2</sup>- entonces a es 0 y b+c es un entero de 2 a 20.

Las poliaminas poliméricas que pueden ser usadas adecuadamente en el proceso de la presente invención se describen en la **Patente US3.917.466**, en particular en la **columna 6, línea 42, a columna 9, línea 29**.

La poliamina polimérica se puede preparar, por ejemplo, calentando una monoamina primaria alifática o una hidrocarbilo-alquilendiamina N-alifática con epiclorhidrina en la proporción molar de 1:1 a 1:1,5 a una temperatura de 50 a 100°C en presencia de un disolvente, por ejemplo, una mezcla de xileno e isopropanol, tras lo cual se añade una base fuerte, por ejemplo, hidróxido sódico, y se continúa el calentamiento a 50-100°C durante dos horas aproximadamente. El producto que contiene la poliamina polimérica puede ser separado entonces por decantación, tras lo cual el disolvente se vaporiza de forma instantánea.

La poliamina polimérica es preferentemente el producto de reacción de una hidrocarbilo-alquilendiamina N-alifática o de una amina primaria alifática que contiene al menos 8 átomos de carbono y con preferencia al menos 12 átomos de carbono, con epiclorhidrina. Ejemplos de dichas aminas primarias alifáticas son aquellas derivadas de tall oil (resina líquida), sebo, aceite de soja, aceite de coco y aceite de algodón. Se prefiere la poliamina polimérica derivada de la reacción de amina de sebo con epiclorhidrina. Un método para la preparación de dicha poliamina se describe en la **Patente US 3.917.466, columna 12, preparación B.1.0**.

Las reacciones antes descritas de epiclorhidrina con aminas para formar productos poliméricos son bien conocidas y encuentran una amplia aplicación en la tecnología de las resinas epoxi.

Una poliamina polimérica preferida es el producto de reacción de

110 32  
43

N-sebo-1,3-diaminopropano con epiclorhidrina en una relación molar de 1:1,5. Uno de tales productos de reacción es "Polyflo 130" vendido por Universal Oil Company.

De acuerdo con la presente invención, el componente de ácido sulfónico soluble en aceite del aditivo auxiliar para el proceso es con preferencia cualquier ácido sulfónico soluble en aceite tal como un ácido alcanosulfónico o un ácido alquilarilsulfónico. Un ácido sulfónico útil es ácido sulfónico de petróleo resultante del tratamiento de crudos con ácido sulfúrico.

Los ácidos sulfónicos solubles en aceite preferidos son ácido dodecilbencenosulfónico y ácido dinonilnaftilsulfónico.

De acuerdo con la presente invención, el aditivo auxiliar para el proceso comprende preferentemente de 1 a 25% en peso del copolímero de polisulfona, de 1 a 25% en peso de la poliamina polimérica, de 1 a 25% del ácido sulfónico soluble en aceite y de 25 a 95% en peso de un disolvente. Despreciando el disolvente, el aditivo auxiliar para el proceso comprende preferentemente alrededor de 5-70% en peso de copolímero de polisulfona, 5-70% en peso de poliamina polimérica y 5-70% en peso de ácido sulfónico soluble en aceite; siendo el total de 100% como es lógico.

Los disolventes se eligen preferentemente entre benceno, tolueno, xileno, ciclohexano, fueloil, isobutano, queroseno y mezclas de los mismos, por ejemplo.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, el aditivo auxiliar para el proceso se diluye en un diluyente hidrocarbonado convencional, con preferencia butano, pentano o hexano.

Cuando se emplea un diluyente, el aditivo auxiliar para el proceso está presente preferentemente en una cantidad comprendida entre 0,5 y 500 g/l de diluyente, con preferencia entre 5 y 200 g/l de diluyente.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, el peso total de componentes (1), (2), (3), disolvente y diluyente representa esencialmente el 100% del peso del aditivo auxiliar para el proceso.

Una de las composiciones útiles, por ejemplo, consiste en 13,3% en peso de copolímero 1:1 de 1-deceno y dióxido de azufre que tiene una viscosidad intrínseca de 0,05 determinada como anteriormente, 13,3% en peso de "Polyflo 130" (producto de reacción de N-sebo-1,3-diaminopropano con epiclorhidrina en una reacción molar de 1:1,5), 7,4% en peso de ácido dodecibencilsulfónico o ácido dinonilnaftilsulfónico y 66% en peso de un disolvente aromático que con preferencia es tolueno o queroseno.

Otra composición de utilidad, por ejemplo, consiste en 2 a 7% en peso de copolímero 1:1 de 1-deceno y dióxido de azufre que tiene una viscosidad de 0,05 determinada como anteriormente, 2 a 7% en peso de "Polyflo 130" (producto de reacción de N-sebo-1,3-diaminopropano con epiclorhidrina en una relación molar de 1:1,5), 2 a 8% en peso de ácido dodecibencilsulfónico o ácido dinonilnaftilsulfónico y 78 a 94% en peso de un disolvente aromático que con preferencia es una mezcla de 10 a 20% en peso de tolueno y 62 a 77% en peso de queroseno.

La composición aditiva de la presente invención (incluyendo el disolvente para la misma) se añade preferentemente al reactor en una cantidad de alrededor de 5 a 200 ppm, más preferentemente de alrededor de 10 a 150 ppm, más especialmente de alrededor de 10 a 100 ppm, basado en el peso de la olefina introducida en el reactor.

Basado en el peso total de solo el polímero de polisulfona, la amina polimérica y el ácido sulfónico soluble en aceite, la concentración preferida del aditivo auxiliar es de alrededor de 0,3 a 70, con preferencia de alrededor de 0,9 a 35 partes en peso por millón de partes en peso de la olefina introducida en el reactor.

El aditivo auxiliar para el proceso se puede añadir continua o intermitentemente al reactor. En el proceso de polimerización contiguo en fase gaseosa de acuerdo con la presente invención, es preferible añadir continuamente el aditivo al reactor. Se añade una cantidad suficiente del aditivo auxiliar para el proceso para mantener su concentración en el nivel deseado.

112 HS 24

Según una modalidad preferida de la presente invención, antes de introducir el catalizador de metalloceno en el reactor, el reactor se carga previamente con dicho aditivo auxiliar para el proceso. Esta carga previa se puede efectuar antes o después de la introducción en el reactor del polímero de nucleación del lecho; sin embargo, es preferible realizar la carga previa exclusivamente en el polímero de nucleación del lecho.

Para la carga previa, la composición aditiva de la presente invención (incluyendo el disolvente para la misma) se añade preferentemente al reactor en una cantidad de alrededor de 2 a 100 ppm, más preferentemente de alrededor de 5 a 50 ppm, basado en el peso del lecho de polímero de nucleación.

Basado en el peso total de solo el polímero de polisulfona, la amina polimérica y el ácido soluble en aceite, la concentración preferida de dicho aditivo es de alrededor de 0,1 a 35, con preferencia de alrededor de 0,5 a 20 partes en peso por millón de partes en peso del lecho de polímero de nucleación.

Según una modalidad preferida de la presente invención, el aditivo auxiliar para el proceso es un material comercializado por Octel con el nombre comercial STADIS, con preferencia STADIS 450 y más especialmente STADIS 425.

Según la presente invención, se proporciona también un proceso para evitar la formación de suciedad durante la (co)polimerización de olefinas en fase gaseosa en un reactor de lecho fluidificado utilizando un catalizador de metalloceno, en presencia de un aditivo auxiliar para el proceso, caracterizado porque el aditivo comprende una mezcla de:

- (1) un copolímero de polisulfona;
- (2) una poliamina polimérica; y
- (3) un ácido sulfónico soluble en aceite.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona además un proceso para mejorar la capacidad de flujo del polímero y/o las características de fluidificación del polímero durante la (co)polimerización en fase gaseosa de olefinas en un reactor de lecho fluidificado utilizando un catalizador de

metaloceno y en presencia de un aditivo auxiliar para el proceso, caracterizado porque el aditivo comprende una mezcla de:

- (1) un copolímero de polisulfona;
- (2) una poliamina polimérica; y
- (3) un ácido sulfónico soluble en aceite.

En realidad, sin que ello suponga la confirmación de la siguiente explicación, la Entidad Solicitante cree que la capacidad de flujo del polímero y/o las características de fluidificación del polímero resultan altamente críticas para la utilización de los catalizadores de metalocenos en la polimerización de olefinas en fase gaseosa. Tales hallazgos encuentran un soporte detallado en los siguientes ejemplos.

El proceso según la presente invención es adecuado para la preparación de polímeros en un proceso continuo en lecho fluidificado por gas.

En una modalidad ventajosa de esta invención, el polímero es una poliolefina, preferentemente copolímeros de etileno y/o propileno y/o buteno. Alfa-olefinas preferidas, usadas en combinación con etileno y/o propileno y/o buteno en el proceso de la presente invención son aquellas que tienen de 4 a 8 átomos de carbono. Sin embargo, pueden emplearse, si se desea, cantidades pequeñas de alfa-olefinas que tienen más de 8 átomos de carbono, por ejemplo de 9 a 40 átomos de carbono (por ejemplo, un dieno conjugado). Así, es posible producir copolímeros de etileno y/o propileno y/o buteno con una o más alfa-olefinas C4-C8. Las alfa-olefinas preferidas son but-1-eno, pent-1-eno, hex-1-eno, 4-metilpent-1-eno, oct-1-eno y butadieno. Ejemplos de olefinas superiores que pueden ser copolimerizadas con el monómero primario de etileno y/o propileno, o como sustituto parcial del monómero C4-C8, son dec-1-eno y etilidennorborneno. De acuerdo con una modalidad preferida, el proceso de la presente invención se aplica preferentemente a la preparación de poliolefinas en fase gaseosa por copolimerización de etileno con but-1-eno y/o hex-1-eno y/o 4-metilpent-1-eno.

El proceso según la presente invención se puede emplear para preparar una amplia variedad de productos poliméricos, por ejemplo, polietileno

lineal de baja densidad (LLDPE) basado en copolímeros de etileno con but-1-eno, 4-metilpent-1-eno o hex-1-eno y polietileno de alta densidad (HDPE) que puede consistir, por ejemplo, en copolímeros de etileno con una pequeña porción de alfa-olefina superior, por ejemplo, but-1-eno, pent-1-eno, hex-1-eno o 4-metilpent-1-eno.

Cuando se condensa líquido de la corriente gaseosa de recicló, este puede ser un monómero condensable, por ejemplo, but-1-eno, hex-1-eno, 4-metilpent-1-eno u octeno, usados como comonómero, y/o un líquido condensable inerte opcional, por ejemplo, uno o más hidrocarburos inertes, tales como uno o más alcanos o cicloalcanos C4-C8, en particular, butano, pentano o hexano.

El proceso es particularmente adecuado para la polimerización de olefinas a una presión absoluta comprendida entre 0,5 y 6 MPa y a una temperatura comprendida entre 30°C y 130°C. Por ejemplo, para la producción de LLDPE, la temperatura es adecuadamente de 75-90°C y, para HDPE, la temperatura es habitualmente de 80-105°C en función de la actividad del catalizador usado y de las propiedades deseadas en el polímero.

La polimerización se efectúa con preferencia de forma continua en un reactor vertical de lecho fluidificado según técnicas ya conocidas y en una instalación tal como la descrita en la **Solicitud de Patente Europea EP-0 855 411**, **Patente Francesa No. 2.207.145** o **Patente Francesa No.2.335.526**. El proceso de la invención resulta particularmente adecuado para reactores a escala industrial de tamaño muy grande.

En una modalidad, el reactor usado en la presente invención es capaz de producir más de 300 kg/h hasta 80.000 kg/h o más aproximadamente de polímero, con preferencia más de 10.000 kg/h.

La reacción de polimerización se efectúa en presencia de un catalizador de metalloceno.

Ejemplos de catalizadores de metallocenos según la presente invención son normalmente aquellos compuestos de ligando voluminoso-metal de transición derivables de la fórmula:



en donde L es un ligando voluminoso; A es un grupo saliente; M es un metal de transición; y n y m son tales que la valencia del ligando total corresponde a la valencia del metal de transición. Con preferencia, el catalizador es cuatri co-ordenado de manera que el compuesto es ionizable a un estado de carga de 1+.

Los ligandos L y A pueden estar puenteados entre sí y, si están presentes dos ligandos L y/o A, los mismos pueden estar puenteados. El compuesto de metaloceno puede consistir en compuestos totalmente emparedados que tienen dos o más ligandos L, los cuales pueden ser ligandos de ciclopentadienilo o ligandos derivados de ciclopentadieno, o bien en compuestos semi-emparedados que tienen un ligando L, el cual es un ligando de ciclopentadienilo o un ligando derivado del mismo.

En una modalidad, al menos uno de los ligandos L tiene una multiplicidad de átomos enlazados, preferentemente átomos de carbono, que normalmente consisten en una estructura cíclica tal como, por ejemplo, un ligando de ciclopentadienilo, sustituido o insustituido, o un ligando derivado de ciclopentadienilo o cualquier otro ligando capaz de enlazarse  $\eta$ -5 al átomo de metal del transición. Uno o más ligandos voluminosos pueden estar  $\pi$ -enlazados al átomo de metal de transición. El átomo de metal de transición puede ser un metal de transición del Grupo 4, 5 ó 6 y/o un metal de la serie de los lantánidos y actínidos. Otros ligandos pueden estar enlazados al metal de transición, tal como un grupo saliente, por ejemplo, pero no de forma limitativa, hidrocarbilo, hidrógeno o cualquier otro ligando aniónico univalente. Ejemplos no limitativos de catalizadores de metalocenos y de sistemas catalíticos se ofrecen, por ejemplo, en las Patentes US Nos. 4.530.914, 5.124.418, 4.808.561, 4.897.455, 5.278.264, 5.278.119, 5.304.614, todas ellas incorporadas aquí solo con fines de referencia. Igualmente, se citan las descripciones de EP-A-0 129 368, EP-A-0 591 756, 3P-1-0 520 732, EP-A-0 420 436, WO 91/04257, WO 92/00333, WO 93/08221 y WO 93/08199, todas ellas también incorporadas aquí solo con fines de referencia.

En el proceso de polimerización de esta invención se pueden

115 118 37

emplear varias formas del sistema catalítico del tipo metaloceno. Ejemplos de los desarrollos de catalizadores de metalocenos para la polimerización de etileno se encuentran en las descripciones de las **Patentes US Nos. 4.871.705, 4.937.299 y 5.324.800, 5.017.714 y 5.120. 867**, todas ellas incorporadas aquí solo con fines de referencia. Estas publicaciones describen la estructura de los catalizadores de metalocenos e incluyen alumoxano como el co-catalizador. Existe una variedad de métodos para la preparación de alumoxano, para los cuales se describen ejemplos no limitativos en las **Patentes US Nos. 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031 y EP-A-0 561 476, EP-BI-0 279 586, EP-A-0 594 218 y WO 94/10180**, todas ellas incorporadas aquí solo con fines de referencia.

Además, el componente de catalizador de metaloceno de la invención puede ser un compuesto de monociclopentadienilo conteniendo heteroátomo. Este heteroátomo se activa por un alumoxano, por un activador de la ionización, por un ácido de Lewis o por una combinación de los mismos, para formar un sistema catalítico activo en la polimerización. Estos tipos de sistemas catalíticos se describen, por ejemplo, en las **Publicaciones Internacionales PCT WO 92/00333, WO 94/07928 WO 91/04254, WO 94/03506, Pat. US Nos. 5.057.475, 5.096.867, 5.055.438, 5.198.401, 5.227.440 y 5.264.405 y EP-A-0 420 436** todas ellas incorporadas aquí solo con fines de referencia. Además, los catalizadores de metalocenos útiles en esta invención pueden incluir componentes catalíticos que no contienen ciclopentadienilo, o bien ligandos auxiliares tales como boroles o carbólidos en combinación con un metal de transición. Por otro lado, no se encuentra más allá del alcance de la invención el que los catalizadores y los sistemas catalíticos puedan ser aquellos descritos en las **Patentes US Nos. 5.064.802, 5.149.819, 5.243.001, 5.239.022, 5.276.208, 5.296.434, 5.321.106, 5.329.031 y 5.304.614, publicaciones PCT WO 93/08221 y WO 93/08199 y EP-A-0 578 838**, todas ellas incorporadas aquí solo con fines de referencia.

El componente de metal de transición preferido del catalizador de

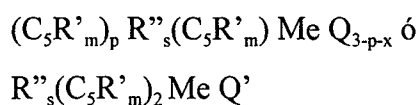
38  
116 H9

117 120 39

la invención son aquellos del Grupo 4, en particular zirconio, titanio y hafnio. El metal de transición puede encontrarse en cualquier estado de oxidación, preferentemente en un estado de oxidación de +2, +3 ó +4 ó una mezcla de los mismos.

Para los fines de la presente invención el término "metalloceno" se define como conteniendo una o más mitades ciclopentadienilo o ciclopentadienilo insustituido o sustituido en combinación con un metal de transición. Según una modalidad, el componente catalítico de metalloceno viene representado por la fórmula general  $(C_p)_m MR_n R'_p$  en donde al menos uno de  $C_p$  es un anillo ciclopentadienilo insustituido o, preferentemente, sustituido, simétrica o asimétricamente sustituido; M es un metal del Grupo 4, 5 ó 6; R y R' se eligen independientemente entre halógeno, un grupo hidrocarbilo o grupos hidrocarboxilo que tienen 1-20 átomos de carbono o combinaciones de los mismos;  $m = 1-3$ ,  $n = 0-3$ ,  $p = 0-3$ ; y la suma de  $m+n+p$  es igual al estado de oxidación de M, preferentemente  $m = 2$ ,  $n = 1$  y  $p = 1$ . El  $C_p$  puede estar sustituido con una combinación de sustituyentes, los cuales pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos no limitativos de sustituyentes incluyen hidrógeno o un radical alquilo o alquenilo lineal, ramificado o cíclico o un radical arilo, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono. Además, el  $C_p$  puede consistir en un sistema de anillo sustituido o insustituido tal como una mitad indenilo, una mitad benzindenilo, una mitad fluorenilo y similares.

En otra modalidad, el componente catalítico de metalloceno viene representado por las fórmulas:



en donde Me es un metal de transición del Grupo 4, 5 ó 6, al menos uno de  $C_5R'_m$  es un ciclopentadienilo sustituido, cada R', que pueden ser iguales o diferentes, es hidrógeno, alquilo, alquenilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo con 1 a 20 átomos de carbono o bien dos átomos de carbono unidos conjuntamente pueden formar parte de un anillo o anillos sustituidos o insustituidos que tienen de 4 a 20 átomos de

carbono, R" consiste en uno o más o en una combinación de un radical que contiene átomos de germanio, silicio, fósforo o nitrógeno y que puentea dos anillos ( $C_5R'_m$ ) o que puentea un anillo ( $C_5R'_m$ ) con Me, cuando  $p=0$  y  $x=1$ , y de otro modo "x" es siempre igual a 0, cada Q, que pueden ser iguales o diferentes, consiste en un radical arilo, alquilo, alqueno, alquilarilo o arilalquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, halógeno o alcóxidos, Q' es un radical alquilideno que tiene 1-20 átomos de carbono, s es 0 ó 1 y cuando s es 0, m es 5 y p es 0, 1 ó 2 y cuando s es 1, m es 4 y p es 1.

Los catalizadores de metalocenos usados en la presente invención se emplean preferentemente junto con un cocatalizador o activador. Los términos "cocatalizadores" y "activadores" se emplean de forma intercambiable y se definen como cualquier compuesto o componente que pueda activar un compuesto de ligando voluminoso-metal de transición o un metaloceno, como se ha definido anteriormente. Dentro del alcance de esta invención queda contemplado el uso de alumoxano como activador y/o también el uso de activadores ionizantes, neutros o iónicos, o compuestos tales como precursores de tri(n-butil)amonio tetra(pentafluorfenil)boro o trisperfluor fenil boro-metaloide, los cuales ionizan al compuesto de metaloceno neutro. Dichos compuestos ionizantes pueden contener un protón activo o algún otro catión asociado con, pero no coordinado o solo sueltamente coordinado, el ión restante del compuesto ionizante. Dichos compuestos y similares se describen en EP-A-0 570 982, EP-A-0 520 732, EP-A-0 495 375, EP-A-0 426 637, EP-A-500 944, EP-A-0 277 003, y EP-A-0 277 044, y Pat. Nos. US 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197 y 5.241.925, todas ellas incorporadas aquí solo con fines de referencia. En la invención queda contemplado también el uso de combinaciones de activadores, por ejemplo, alumoxano y activadores ionizantes en combinación, véase, por ejemplo, WO 94/07928.

En otra modalidad de la invención, en el sistema catalítico de la invención se pueden combinar dos o más componentes catalíticos de metalocenos. Por ejemplo, los catalizadores mixtos descritos en la Patente US No. 5.281.679

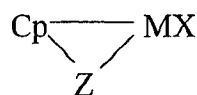
incorporada aquí solo con fines de referencia. Igualmente, en otra modalidad de la invención, se puede combinar al menos un catalizador de metaloceno con un catalizador o sistema catalítico no consistente en metaloceno o consistente en un catalizador Ziegler-Natta tradicional. Ejemplos no limitativos se describen en las **Patentes US Nos. 4.701.432, 5.124.418, 5.077.255 y 5.183.867**, todas ellas incorporadas aquí solo con fines de referencia.

Para los fines de la presente invención, los términos "vehículo" o "soporte" se emplean de forma intercambiable y pueden consistir en cualquier material de soporte, preferentemente un material de soporte poroso, tal como, por ejemplo, talco, óxidos inorgánicos, cloruros inorgánicos, por ejemplo cloruro de magnesio, y materiales de soporte resinosos tales como poliestireno o poliestireno divinilbenceno poliolefinas o compuestos poliméricos o cualquier otro material de soporte orgánico y similares, o mezclas de los anteriores.

El sistema catalítico de la invención se puede preparar de varias formas diferentes. Según una modalidad, el catalizador está sin soportar, véase **Pat. US No. 5.317.036 y EP-A-0 593 083**, incorporadas aquí solo con fines de referencia. En la modalidad preferida, el sistema catalítico de la invención está soportado. Ejemplos de sistemas catalíticos soportados usados en la invención se describen en las **Patentes US Nos. 4.937.217, 4.912.075, 4.935.397, 4.937.301, 4.914.253, 5.008.228, 5.086.025, 5.147.949, 4.808.561, 4.897.455, 4.701.432, 5.238.892, 5.240.894, 5.332.706 y WO 95/10542 publicada el 20 de abril de 1995, WO 95/07939 publicada el 3 de marzo de 1995, WO 94/26793 publicada el 24 de noviembre de 1994 y WO 95/12622 publicada el 11 de mayo de 1995.**

De acuerdo con una modalidad más preferida de la presente invención, la composición de catalizador de metaloceno comprende:

- A) un soporte inerte;
- B) un complejo de metal de los Grupos 4-10 correspondiente a la fórmula:



120 123

en donde M es un metal de uno de los Grupos 4 a 10 de la Tabla Periódica de los Elementos, que se encuentra en el estado de oxidación formal de +2 o +4;

Cp es un grupo ligando aniónico  $\pi$ -enlazado;

Z es una mitad divalente enlazada a Cp y enlazada a M por enlaces covalentes o coordinados/covalentes, que comprende boro o un elemento del Grupo 14 de la Tabla Periódica de los Elementos y que también comprende nitrógeno, fósforo, azufre u oxígeno;

X es un grupo de ligando diénico conjugado neutro que tiene hasta 60 átomos o un derivado dianiónico del mismo; y

- C) un cocatalizador iónico capaz de convertir el complejo metálico a un catalizador activo en la polimerización.

Complejos metálicos adecuados pueden ser aquellos derivados de cualquier metal de transición, preferentemente de metales del Grupo 4 que se encuentra en el estado de oxidación formal de +2 o +4. Compuestos preferidos incluyen complejos metálicos de geometría constreñida que contienen un grupo ligando aniónico  $\pi$ -enlazado, el cual puede ser un grupo ligando aniónico  $\pi$ -enlazado deslocalizado, cíclico o no cíclico. Ejemplos de tales grupos de ligandos aniónicos  $\pi$ -enlazados son grupos dienilo cíclicos o no cíclicos, conjugados o no conjugados, grupos alilo, grupos boratabenceno y grupos areno. Por el término  $\pi$ -enlazado se quiere dar a entender que el grupo ligando está enlazado al metal de transición por medio de electrones deslocalizados presentes en un enlace  $\pi$ .

Cada átomo del grupo  $\pi$ -enlazado deslocalizado puede estar independientemente sustituido con un radical elegido del grupo consistente en hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, halohidrocarbilo, radicales conteniendo heteroátomos del Grupo 15 ó 16, radicales metaloides hidrocarbilo-sustituidos en donde el metaloide se elige del Grupo 14 de la Tabla Periódica de los Elementos, y en donde dichos radicales metaloides hidrocarbilo-sustituidos pueden estar sustituidos además con una mitad que contiene heteroátomos del Grupo 15 ó 16.

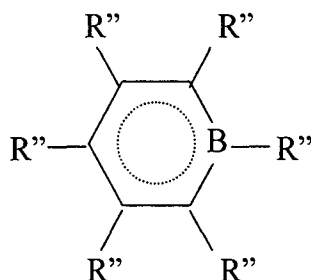
43  
125 124

Dentro de término "hidrocarbilo" quedan incluidos los radicales alquilo lineales, ramificados y cíclicos C1-C20, los radicales aromáticos C6-C20, los radicales aromáticos alquil-sustituídos C7-C20 y los radicales alquilo aril-sustituídos C7-C20. Además, dos o más de tales radicales pueden formar conjuntamente un sistema de anillos condensados, incluyendo sistemas de anillos condensados parcial o totalmente hidrogenados, o bien pueden formar un metalociclo con el metal. Radicales organometaloides hidrocarbilo-sustituídos adecuados incluyen radicales organometaloides mono-, di- y tri-sustituídos de elementos de Grupo 14 en donde cada uno de los grupos hidrocarbilo contiene de 1 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de radicales organometaloides hidrocarbilo-sustituídos adecuados incluyen grupos trimetilsililo, trietilsililo, etildimetilsililo, metildietilsililo, trifenilgermilo y trimetilgermilo. Ejemplos de metales conteniendo heteroátomos del Grupo 15 ó 16 incluyen mitades amina, fosfina, éter o tioéter o derivados divalentes de las mismas, por ejemplo grupos amida, fosfuro, éter o tioéter enlazados al metal de transición o al metal de los lantánidos y enlazados al grupo hidrocarbilo o al grupo que contiene metaloide hidrocarbilo-sustituído.

Ejemplos de grupos  $\pi$ -enlazados aniónicos, deslocalizados, incluyen, pero no de forma limitativa, grupos ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo, tetrahydroindenilo, tetrahydrofluorenilo, octahydrofluorenilo, pentadienilo, dimetilciclohexadienilo, dimetildihydroantracenilo, dimetilhexahydroantracenilo, dimetildecahydroantracenilo y borata benceno como así como sus derivados hidrocarbilo C1-C10-sustituídos o sus derivados hidrocarbilo C1-C10-sustituídos silil-sustituídos. Grupos  $\pi$ -enlazados aniónicos, deslocalizados preferidos, son ciclopentadienilo, tetrametilciclopentadienilo, indenilo, 2,3-dimetilindenilo, fluorenilo, 2-metilindenilo, 2-metil-4-fenilindenilo, tetrahydrofluorenilo, octahydrofluorenilo, tetrahydroindenilo, 2-metil-s-indacenilo, 3-(N-pirrolidinil)indenilo y ciclopenta(l)fenantrenilo.

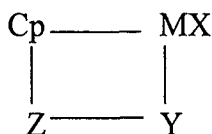
Los boratabencenos son ligandos aniónicos consistentes en análogos a benceno conteniendo boro. Los mismos son ya conocidos en la técnica

y han sido descritos por G. Herberich, et al., en *Organometallics*, 1995, 14, I, 471-480. Los boratabencenos preferidos corresponden a la fórmula:



en donde cada R'' se elige independientemente del grupo consistente en radicales hidrocarbilo, sililo o germilo, teniendo cada uno de dichos R'' hasta 20 átomos de no hidrógeno y estando opcionalmente sustituidos por un grupo que contiene un elemento del Grupo 15 ó 16. En los complejos que implican a derivados divalentes de dichos grupos  $\pi$ -enlazados deslocalizados, un átomo de los mismos está enlazado, por medio de un enlace covalente o de un grupo divalente covalentemente enlazado, a otro átomo del complejo, formando con ello un sistema puenteado.

Una clase preferida de dichos complejos de coordinación de metales del Grupo 4, usados según la presente invención, corresponde a la fórmula:

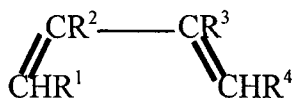


en donde:

Cp es un grupo aniónico  $\pi$ -enlazado, deslocalizado, que está enlazado a M, conteniendo hasta 50 átomos de no hidrógeno;

M es un metal del Grupo 4 de la Tabla Periódica de los Elementos en el estado de oxidación formal de +2 o +4;

X es un dieno conjugado C4-30 representado por la fórmula:



en donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son cada uno independientemente

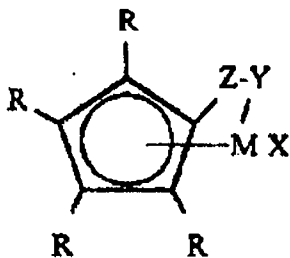
hidrógeno o un radical aromático, aromático sustituido, aromático condensado, aromático condensado sustituido, alifático, alifático sustituido, aromático conteniendo heteroátomos, aromático condensado conteniendo heteroátomos o sililo;

Y es -O-, -S-, -NR- o -PR-; y

Z es SiR<sub>2</sub>, CR<sub>2</sub>, SiR<sub>2</sub>SiR<sub>2</sub>, CR<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>, CR=CR, CR<sub>2</sub>SiR<sub>2</sub> o GeR<sub>2</sub>, BR<sub>2</sub>, B(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, BR<sub>2</sub>BR<sub>2</sub>, B(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>B(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,

en donde R es, en cada aparición, independientemente, seleccionado del grupo consistente en hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, ciano, halo y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R hasta 20 átomos de no hidrógeno, o en donde grupos R adyacentes forman conjuntamente un derivado divalente (es decir, un grupo hidrocarbadiilo, siladiilo o germadiilo) formando con ello un sistema de anillos condensados.

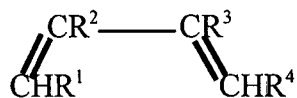
Una clase más preferida de complejos de coordinación de metales del Grupo 4, usados según la presente invención, corresponde a la fórmula:



en donde:

M es titanio o zirconio en el estado de oxidación formal de +2 ó +4;

X es un dieno conjugado C5-30 representado por la fórmula:



en donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son cada uno, independientemente,

hidrógeno o un radical aromático, aromático sustituido, aromático condensado, aromático condensado sustituido, alifático, alifático sustituido, aromático conteniendo heteroátomos, aromático condensado conteniendo heteroátomos o sililo;

Y es -O-, -S-, -NR\* o -PR\*; y

Z es SiR\*<sub>2</sub>, CR\*<sub>2</sub>, SiR\*<sub>2</sub>SiR\*<sub>2</sub>, CR\*<sub>2</sub>CR\*<sub>2</sub>, CR\*=CR\*, CR\*<sub>2</sub>SiR\*<sub>2</sub> o GeR\*<sub>2</sub>,

R y R\* en cada aparición, se eligen, independientemente, del grupo consistente en hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, ciano, halo y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R hasta 20 átomos de no hidrógeno, o bien grupos R adyacentes forman conjuntamente un derivado divalente (es decir, un grupo hidrocarbadiilo, siladiilo o germadiilo) formando con ello un sistema de anillos condensados.

Ejemplos ilustrativos de complejos de metales del Grupo 4 que pueden ser usados en la práctica de la presente invención incluyen:

(terc-butilamido)(tetrametil- $\eta^5$ -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio(II)1,4-difenil-1,3-butadieno,

(terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio(II)1,4-difenil-1,3-butadieno,

(terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio(IV)1,3-butadieno,

(terc-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio(II)1,4-difenil-1,3-butadieno,

(terc-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio(IV)1,3-butadieno,

(terc-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio(II)1,3-pentadieno,

(terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio(II)1,3-pentadieno,

(terc-butilamido)(2-metil-4-fenilindenil)dimetilsilanotitanio(II)1,4-difenil-1,3-butadieno,

(terc-butilamido)(tetrametil- $\eta^5$ -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio(IV)1,3-butadieno,

(terc-butilamido)(tetrametil- $\eta^5$ -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio(II)1,4-

125 47 178

dibencil-1,3-butadieno,

(terc-butilamido)(tetrametil- $\eta^5$ -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio(II)2,4-hexadieno,

(terc-butilamido)(tetrametil- $\eta^5$ -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio(II)3-metil-1,3-pentadieno,

(terc-butilamido)(tetrametilciclopentadienil)dimetilsilanotitanio1,3-pentadieno,

(terc-butilamido)(3-(N-pirrolidinil)inden-1-il)dimetilsilanotitanio1,3-pentadieno,

(terc-butilamido)(3-metil-s-indacen-1-il)dimetilsilanotitanio1,3-pentadieno, y

(terc-butilamido)(3,4-ciclopenta(1)fenantren-2-il)dimetilsilanotitanio1,4-difenil-1,3-butadieno.

Cocatalizadores activantes adecuados de utilidad en la presente invención incluyen compuestos formadores de iones (incluyendo el uso de tales compuestos bajo condiciones oxidantes), especialmente el uso de sales de amonio, fosfonio, oxonio, carbonio, sililio, sulfonio o ferrocenio de aniones no coordinantes, compatibles, ácidos de Lewis, tal como compuestos del Grupo 13 sustituidos con hidrocarbilo C1-30, en especial compuestos de tri(hidrocarbilo)aluminio- o tri(hidrocarbilo)boro y sus derivados halogenados (incluyendo los derivados perhalogenados), que tienen de 1 a 20 átomos de carbono en cada grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado, más especialmente compuestos de tri(aril)boro perfluorados y más particularmente tris(pentafluorfenil)borano, y combinaciones de los anteriores cocatalizadores activantes. Los cocatalizadores activantes anteriores han sido descritos ya con respecto a diferentes complejos metálicos en las siguientes referencias: **Patentes US 5.132.380, 5.153.157, 5.064.802, 5.321.106, 5.721.185 y 5.350.723.**

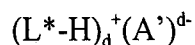
También se pueden emplear combinaciones de ácidos de Lewis, en especial la combinación de un compuesto de trialquilaluminio que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en cada grupo alquilo y un compuesto de tri(hidrocarbilo)boro halogenado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono en cada grupo hidrocarbilo, en particular tris(pentafluorfenil)borano, otras combinaciones de dichas mezclas de ácidos de Lewis con un alumoxano polimérico u oligomérico y combinaciones de

un solo ácido de Lewis neutro, en especial tris(pentafluorfenil)borano, con un alumoxano polimérico u oligomérico.

Compuestos iónicos adecuados útiles como cocatalizadores en una modalidad de la presente invención comprenden un catión que es un ácido de Bronsted capaz de donar un protón, y un anión no coordinante compatible A<sup>-</sup>. Tal y como aquí se emplea, el término "no coordinante" significa un anión o sustancia que no se coordina al complejo precursor que contiene metal del Grupo 4 ni al derivado catalítico del mismo, o que solo se coordina débilmente a tales complejos, permaneciendo con ello lo suficientemente lábiles para ser desplazado por una base de Lewis tal como un monómero olefínico. Un anión no coordinante se refiere concretamente a un anión que, cuando está funcionando como un anión compensador de carga en un complejo metálico aniónico, no transfiere un sustituyente aniónico o fragmento del mismo a dicho catión, formando con ello complejos neutros. Los "aniones compatibles" son aniones que no se degradan hasta neutralidad cuando se descompone el complejo inicialmente formado y que no interfieren con la posterior polimerización deseada o con otros usos del complejo.

Aniones preferidos son aquellos que contienen un complejo de coordinación que comprende uno o más átomos de metales o metaloides portadores de carga, cuyo anión es capaz de compensar la carga de la especie catalítica activa (el catión metálico) que puede formarse cuando se combinan los dos componentes. Igualmente, dicho anión deberá ser lo suficientemente lábil para ser desplazado por compuestos olefínicos, diolefínicos y acetilénicamente insaturados u otras bases de Lewis tales como éteres o nitrilos. Metales adecuados incluyen, pero no de forma limitativa, aluminio, oro y platino. Metaloides adecuados incluyen, pero no de forma limitativa, boro, fósforo y silicio. Los compuestos que contienen aniones que comprenden complejos de coordinación conteniendo un solo átomo de metal o metaloide son, como es lógico, bien conocidos y muchos de ellos son comercialmente disponibles, en particular aquellos compuestos que contienen un solo átomo de boro en la porción aniónica.

Preferentemente, dichos cocatalizadores se pueden representar por la siguiente fórmula general:



en donde:

$L^*$  es una base de Lewis neutra;

$(L^*-H)^+$  es un ácido de Bronsted;

$A'^{d-}$  es un anión no coordinante, compatible, que tiene una carga de  $d^-$ ; y

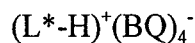
$d$  es un entero de 1 a 3.

Más preferentemente,  $A'^{d-}$  corresponde a la fórmula:  $[M^*Q_4]^-$

en donde:

$M^*$  es boro o aluminio en el estado de oxidación formal de +3; y

$Q$  en cada aparición se elige, independientemente, entre radicales hidruro, dialquilamido, haluro, hidrocarbilo, halohidrocarbilo, halocarbilo, hidrocarbilo, hidrocarbilo hidrocarbilo, hidrocarbilo hidrocarbilo, hidrocarbilo organometal-sustituido, hidrocarbilo organometaloide-sustituido, hidrocarbilo organometal-sustituido, halohidrocarbilo, hidrocarbilo halohidrocarbilo, hidrocarbilo halohidrocarbilo, hidrocarbilo halocarbilo-sustituido y sililhidrocarbilo halo-sustituido (incluyendo radicales hidrocarbilo perhalogenados, hidrocarbilo perhalogenados y sililhidrocarbilo perhalogenados), teniendo dicho  $Q$  hasta 20 átomos de carbono, con la condición de que en no más de una aparición  $Q$  sea haluro. Ejemplos de grupos  $Q$  adecuados se describen en la **Patente US 5.296.433** y en **WO 98/27119**, así como en otras referencias. En una modalidad más preferida,  $d$  es 1, es decir, el contra-ión tiene una sola carga negativa y es  $A'^-$ . Los cocatalizadores activantes que comprenden boro y que son particularmente útiles en la preparación de los catalizadores de esta invención pueden ser representados por la siguiente fórmula general:



en donde:

$L^*$  se define como anteriormente;

$B$  es boro en un estado de oxidación formal de 3; y

Q es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbilo, hidrocarbilo, hidrocarbilo organometal-sustituido, hidrocarbilo fluorado, hidrocarbilo fluorado o sililhidrocarbilo fluorado de hasta 20 átomos de no hidrógeno, con la condición de que en no más de una aparición Q sea hidrocarbilo.

Más preferentemente, Q es, en cada aparición, un grupo arilo fluorado o un grupo dialquilaluminiooxifenilo, en especial un grupo pentafluorfenilo o un grupo dietilaluminiooxifenilo.

Ejemplos ilustrativos, pero no limitativos, de compuestos de boro que pueden ser usados como cocatalizador activante en la preparación de los catalizadores mejorados de esta invención, son sales de amonio tri-sustituidas tales como:

tetrafenilborato de trimetilamonio,  
tetrafenilborato de metildioctadecilamonio,  
tetrafenilborato de trietilamonio,  
tetrafenilborato de tripropilamonio,  
tetrafenilborato de tri(n-butil)amonio,  
tetrafenilborato dimetiltetradeciladecilamonio,  
tetrafenilborato de N,N-dimetilanilinio,  
tetrafenilborato de N,N-dietilanilinio,  
tetrafenilborato de N,N-dimetil(2,4,6-trimetilanilinio),  
tetraquis(pentafluorfenil)borato de trimetilamonio,  
tetraquis(pentafluorfenil)borato de metilditradecilamonio,  
tetraquis(pentafluorfenil)borato de metildioctadecilamonio,  
tetraquis(pentafluorfenil)borato de trietilamonio  
tetraquis(pentafluorfenil)borato de tripropilamonio  
tetraquis(pentafluorfenil)borato de tri(n-butil)amonio  
tetraquis(pentafluorfenil)borato de tri(sec-butil)amonio  
tetraquis(pentafluorfenil)borato de N,N-dimetilanilinio,  
tetraquis(pentafluorfenil)borato de N,N-dietilanilinio,  
tetraquis(pentafluorfenil)borato de N,N-dimetil(2,4,6-trimetilanilinio),

tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorfenil)borato de trimetilamonio  
tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorfenil)borato de trietilamonio,  
tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorfenil)borato de tripropilamonio,  
tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorfenil)borato de tri(n-butil)amonio,  
tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorfenil)borato de dimetil(t-butil)amonio,  
tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorfenil)borato de N,N-dimetilanilinio,  
tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorfenil)borato de N,N-dietilanilinio, y  
tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorfenil)borato de N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilinio).

Sales de dialquilamonio tales como:

tetraquis(pentafluorfenil)borato de dioctadecilamonio,  
tetraquis(pentafluorfenil)borato de ditetradecilamonio, y  
tetraquis(pentafluorfenil)borato de dicitclohexilamonio.

Sales de fosfonio tri-sustituidas tales como:

tetraquis(pentafluorfenil)borato de trifenilfosfonio,  
tetraquis(pentafluorfenil)borato de metildi octadecilfosfonio, y  
tetraquis(pentafluorfenil)borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfonio.

Se prefieren aquellos cocatalizadores referidos en esta descripción como sales de armeenio de aniones conteniendo boro, más particularmente sales de triamonio, conteniendo 1 ó 2 grupos alquilo C14-C20 en el catión amonio, y aniones que consisten en tetraquispentafluorfenilborato. Cocatalizadores de sales de armeenio especialmente preferidos son:

tetraquis(pentafluorfenil)borato de metildi(octadecil)amonio y  
tetraquis(pentafluorfenil)borato de metildi(tetradecil)amonio, o mezclas incluyendo los mismos. Dichas mezclas incluyen cationes amonio protonados derivados de aminas que comprenden dos grupos alquilo C14, C16 o C18 y un grupo metilo. Dichas aminas son referidas aquí como armeenos y sus derivados catiónicos son referidos como cationes armeenio. Tales compuestos son suministrados por Witco Corp. con el nombre comercial Kemamine™ T9701 y por Akzo-Nobel con el nombre comercial Armeen™ M2HT.

Otra sal de amonio adecuada, para utilizarse especialmente en

52  
130 133

-28-

composiciones de catalizadores heterogéneos, es la formada por la reacción de un compuesto de organometal u organometaloide, especialmente un compuesto de tri(alquil C1-6)aluminio, con una sal de amonio de un compuesto de hidroxiariltris(fluoraril)borato. El compuesto resultante es un compuesto de organometaloxiariltris(fluoraril)borato que en general es insoluble en líquidos alifáticos. Normalmente, tales compuestos se precipitan convenientemente sobre materiales de soporte, tales como sílice, alúmina o sílice pasivada con trialquilaluminio, para formar una mezcla cocatalítica soportada. Ejemplos de compuestos adecuados incluyen el producto de reacción de un compuesto de tri(alquil C1-6)aluminio con la sal de amonio de hidroxiariltris(fluoraril)borato. Ejemplos de grupos fluorarilo incluyen perfluorfenilo, perfluornaftilo y perfluorbifenilo.

Hidroxiariltris(fluoraril)boratos particularmente preferidos incluyen las sales de amonio, en especial las anteriores sales de armenio de:

- (4-dimetilaluminiooxi-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,
- (4-dimetilaluminiooxi-3,5-di(trimetilsilil)-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,
- (4-dimetilaluminiooxi-3,5-di(t-butil)-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,
- (4-dimetilaluminiooxi-1-bencil)tris(pentafluorfenil)borato
- (4-dimetilaluminiooxi-3-metil-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,
- (4-dimetilaluminiooxi-tetrafluor-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,
- (5-dimetilaluminiooxi-2-naftil)tris(pentafluorfenil)borato
- 4-(4-dimetilaluminiooxi-1-fenil)feniltris(pentafluorfenil)borato
- 4-(2-(4-(dimetilaluminiooxifenil)propano-2-il)feniloxi)tris(pentafluorfenil)borato,
- (4-dietilaluminiooxi-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,
- (4-dietilaluminiooxi-3,5-di(trimetilsilil)-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,
- (4-dietilaluminiooxi-3,5-di(t-butil)-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,
- (4-dietilaluminiooxi-1-bencil)tris(pentafluorfenil)borato,
- (4-dietilaluminiooxi-3-metil-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,
- (4-dietilaluminiooxi-tetrafluor-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,
- (5-dietilaluminiooxi-2-naftil)tris(pentafluorfenil)borato

4-(4-dietilaluminiooxi-1-fenil)feniltris(pentafluorfenil)borato  
 4-(2-(4-(dietilaluminiooxifenil)propano-2-il)feniloxi)tris(pentafluorfenil)borato,  
 (4-diisopropilaluminiooxi-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,  
 (4-diisopropilaluminiooxi-3,5-di(trimetilsilil)-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,  
 (4-diisopropilaluminiooxi-3,5-di(t-butil)-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,  
 (4-diisopropilaluminiooxi-1-bencil)tris(pentafluorfenil)borato,  
 (4-diisopropilaluminiooxi-3-metil-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,  
 (4-diisopropilaluminiooxi-tetrafluor-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato,  
 (5-diisopropilaluminiooxi-2-naftil)tris(pentafluorfenil)borato  
 4-(4-diisopropilaluminiooxi-1-fenil)feniltris(pentafluorfenil)borato  
 4-(2-(4-(diisopropilaluminiooxifenil)propano-2-il)feniloxi)tris(pentafluorfenil)borato,

Un compuesto de amonio especialmente preferido es:

(4-dietilaluminiooxi-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato de  
 metildi(tetradecil)amonio,

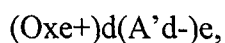
(4-dietilaluminiooxi-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato de  
 metildi(hexadecil)amonio,

(4-dietilaluminiooxi-1-fenil)tris(pentafluorfenil)borato de  
 metildi(octadecil)amonio,

y mezclas de los mismos.

Los anteriores complejos son descritos en **WO 96/28480**, la cual es  
 equivalente a la **Solicitud USSN 08/610.647**, presentada el 4 de marzo de 1996, y  
 en **WO 98/27119** presentada el 18 de diciembre de 1996.

Otro cocatalizador activante adecuado comprende una sal de un  
 agente oxidante catiónico y un anión no coordinante compatible, representada por  
 la fórmula:



en donde:

Oxe<sup>+</sup> es un agente oxidante catiónico que tiene una carga de e<sup>+</sup>

e es un entero de 1 a 3; y

A'd<sup>-</sup> y d se definen como anteriormente.

51  
132/135

Ejemplos de agentes oxidantes catiónicos incluyen: ferrocenio, ferrocenio hidrocarbilo-sustituido,  $\text{Ag}^+$  o  $\text{Pb}^{+2}$ . Modalidades preferidas de  $\text{A}'$  son aquellos aniones previamente definidos con respecto a los cocatalizadores activantes que contiene ácidos de Bronsted, en especial tetraquis(pentafluorfenil)borato.

Otro cocatalizador activante adecuado comprende un compuesto que es una sal de un ión carbenio y anión no coordinante compatible, representada por la fórmula:



en donde:

$\text{C}^+$  es un ión carbenio C1-20; y

$\text{A}'^-$  es un anión no coordinante compatible que tiene una carga de -

1. Un ión carbenio preferido es el catión tritilo, es decir trifenilmetilio.

Otro cocatalizador activante adecuado comprende un compuesto que es una sal de un ión sililio y un anión no coordinante compatible, representada por la fórmula:



en donde:

R es hidrocarbilo C1-10;

$\text{X}'$  es una base de Lewis;

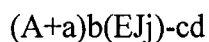
n es 0, 1 ó 2; y

$\text{A}'^-$  se define como anteriormente.

Cocatalizadores activantes preferidos a base de sales de sililio son: tetraquispentafluorfenilborato de trimetilsililio, tetraquispentafluorfenilborato de trietilsililio y sus aductos éter-sustituídos. Las sales de sililio han sido ya descritas genéricamente en J. Chem Soc. Chem. Comm. 1993, 383-384 y por Lambert, J.B., et al., Organometallics, 1994, 13, 2430-2443. El uso de dichas sales de sililio como cocatalizadores activantes para catalizadores para la polimerización por adición se reivindica en USP 5.625.087.

Ciertos complejos de alcoholes, mercaptanes, silanoles y oximas con tris(pentafluorfenil)borano son también catalizadores eficaces y se pueden emplear de acuerdo con la presente invención. dichos cocatalizadores se describen en USP 5.296.433.

En una modalidad preferida, el cocatalizador comprenderá un compuesto correspondiente a la fórmula:



en donde:

A es un catión de carga +a;

E es un grupo aniónico de 1 a 30 átomos de carbono, sin tener en cuenta los átomos de hidrógeno, conteniendo además dos o más puntos de bases de Lewis;

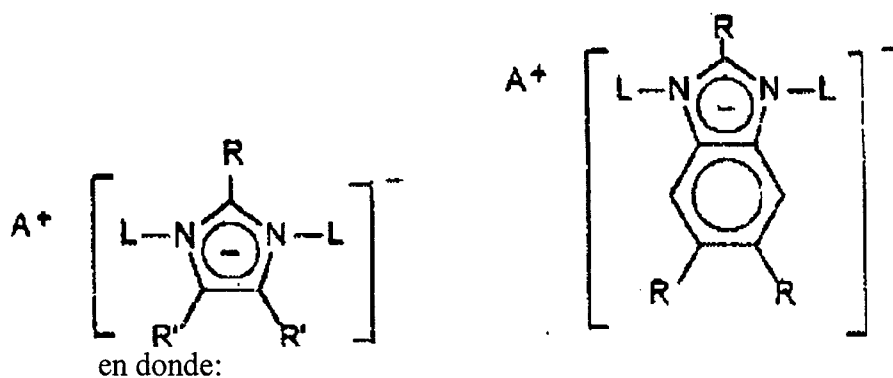
J en cada aparición es, independientemente, un ácido de Lewis coordinado a por lo menos un punto de base de Lewis de E, y opcionalmente dos o más de tales grupos J pueden estar unidos entre sí en una mitad que tiene una múltiple funcionalidad ácida de Lewis;

j es un número de 2 a 12; y

a, b, c y d son enteros de 1 a 3, con la condición de que  $a \times b$  es igual a  $c \times d$ . Dichos compuestos se describen y reivindican en USSN 09/251664 presentada el 17 de febrero de 1999.

Ejemplos de cocatalizadores de esta clase, bastante más preferidos, son los aniones de imidizolida sustituidos que tienen las siguientes estructuras:

56  
137  
134



A<sup>+</sup> se define como anteriormente y con preferencia es un catión de trihidrocarbilamonio conteniendo 1 ó 2 grupos alquilo C10-40, en especial el catión metildioctadecilamonio;

R' es elegido, en cada aparición, independientemente, del grupo consistente en hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, ciano, halo y combinaciones de los mismos, teniendo cada uno de dichos R' hasta 30 átomos de no hidrógeno (en especial metilo o un grupo hidrocarbilo C10 ó superior); y

L es un compuesto de trisfluorarilboro o trisfluorarilaluminio que contiene 3 grupos fluorarilo C6-20, en especial grupos pentafluorfenilo.

La relación molar de catalizador/cocatalizador usada oscila preferentemente entre 1:10 y 10:1, en particular entre 1:5 y 5:1 y más especialmente entre 1:1,5 y 1,5:1. Con preferencia, el catalizador y el cocatalizador activante están presentes en el soporte en una cantidad de 5 a 200, más preferentemente de 10 a 75 micromoles por gramo de soporte.

Soportes preferidos para usarse en la presente invención incluyen sílices, alúminas, aluminosilicatos y mezclas de los mismos, todos ellos altamente porosos. El material de soporte más preferido es la sílice. El material de soporte puede estar en forma granulada, aglomerada, pelletizada o en cualquier otra forma física. Materiales adecuados incluyen, pero no de forma limitativa, sílices suministradas por Grace Davison (división de W.R. Grace & Co.) con las

135-57  
138

-33-

designaciones SD 3216.30, Davison Syloid 245, Davison 948 y Davison 952; por Crossfield con la designación ES70; por Degussa AG con la designación Aerosil 812; así como alúminas suministradas por Akzo Chemicals con la designación Ketzen Grade B.

Los soportes adecuados para la presente invención tienen preferentemente un área superficial, determinada mediante porosimetría con nitrógeno usando el método B.E.T, de 10 a 1000 m<sup>2</sup>/g aproximadamente, con preferencia de alrededor de 100 a 600 m<sup>2</sup>/g. El volumen de poros del soporte, determinado mediante adsorción de nitrógeno, es convenientemente de 0,1 a 3 cm<sup>3</sup>/g, con preferencia de alrededor de 0,2 a 2 cm<sup>3</sup>/g. El tamaño medio de partícula depende del proceso usado, pero normalmente es de 0,5 a 500 µm, con preferencia de 1 a 100 µm.

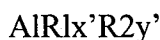
Se sabe que tanto la sílice como la alúmina poseen inherentemente pequeñas cantidades de funcionalidad hidroxilo. Cuando se emplean como material de soporte en esta invención, estos materiales se someten preferentemente a un tratamiento térmico y/o tratamiento químico para reducir su contenido en hidroxilo. Los tratamientos térmicos habituales se efectúan a una temperatura de 30 a 1000°C) con preferencia de 250 a 800°C durante 4 horas o más) durante un tiempo de 10 minutos a 50 horas en una atmósfera inerte o en aire o bajo presión reducida, es decir, a una presión inferior a 200 Torr. Cuando la calcinación se realiza bajo presión reducida, las temperaturas preferidas son de 100 a 800°C. Los grupos hidroxilo residuales se separan entonces mediante tratamiento químico. Tratamientos químicos habituales incluyen el contacto con agentes alquilantes de ácidos de Lewis tales como compuestos de trihidrocarbilaruminio, compuestos de trihidrocarbilarclorosilano, compuestos de trihidrocarbilarcoxisilano o agentes similares.

El soporte puede ser funcionalizado con un agente funcionalizante de silano o clorosilano para unir al mismo la funcionalidad pendiente de silano - (Si-R)=, o de clorosilano -(Si-Cl)=, en donde r es un grupo hidrocarbilo C1-10. Agentes funcionalizantes adecuados son compuestos que reaccionan con los

SB  
136 139

grupos hidroxilo de la superficie del soporte o que reaccionan con el silicio o aluminio de la matriz. Ejemplos de agentes funcionalizantes adecuados incluyen fenilsilano, hexametildisilazano, difenilsilano, metilfenilsilano, dimetilsilano, dietilsilano, diclorosilano y diclorodimetilsilano. Las técnicas para la formación de tales compuestos de sílice o alúmina funcionalizados han sido ya descritas en las **Patentes US 3.687.920 y 3.879.368**.

Alternativamente, el agente funcionalizante puede ser un componente de aluminio elegido entre un alumoxano o un compuesto de aluminio de fórmula:



en donde:

$\text{R}^1$  es independientemente, en cada aparición, hidruro o  $\text{R}^\#$ ;

$\text{R}^2$  es hidruro,  $\text{R}^\#$  o  $\text{OR}^\#$ ;

$\text{R}^\#$  es en cada aparición elegido, independientemente, del grupo consistente en hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, teniendo dichos  $\text{R}^\#$  hasta 20 átomos de no hidrógeno;

$x'$  es 2 ó 3;

$y'$  es 0 o 1;

y la suma de  $x'$  e  $y'$  es 3.

Ejemplos de grupos  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  adecuados incluyen metilo, metoxi, etilo, etoxi, propilo (todos los isómeros), propoxi (todos los isómeros), butilo (todos los isómeros), butoxi (todos los isómeros), fenilo, fenoxi, bencilo y benciloxi. Con preferencia, el componente de aluminio se elige del grupo consistente en compuestos de tri(hidrocarbilo C1-4)aluminio. Los componentes de aluminio más preferidos son trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio y mezclas de los mismos.

Dicho tratamiento se efectúa habitualmente por:

- (a) adición a la sílice calcinada de una cantidad suficiente de disolvente para conseguir una suspensión espesa;
- (b) adición del agente a la suspensión espesa en una cantidad de

137 <sup>84</sup>/<sub>40</sub>

-35-

0,1 a 5 mmoles de agente por gramo de sílice calcinada, con preferencia de 1 a 2,5 mmoles de agente por gramo de sílice calcinada, para formar un soporte tratado;

- (c) lavado del soporte tratado para separar el agente sin reaccionar y formar así un soporte lavado; y
- (d) secado del soporte lavado por calentamiento y/o sometiéndolo a presión reducida.

En una modalidad del proceso de la invención, una o más olefinas, con preferencia etileno o propileno o combinaciones de las mismas, se prepolimerizan en presencia del catalizador o sistema catalítico de la invención antes de la polimerización principal. La prepolimerización puede ser efectuada discontinua o continuamente en fase gaseosa, en fase de solución o en fase de suspensión, incluyendo el uso de presiones elevadas. La prepolimerización puede tener lugar con cualquier monómero de alfa-olefina o combinaciones de los mismos y/o en presencia de cualquier agente controlador del peso molecular, tal como hidrógeno. Respecto a los detalles de la prepolimerización véase las **Patentes US Nos. 4.923.833, 5.283.278, y 4.921.825 y EP-B-0 279 863** todas ellas incorporadas aquí solo con fines de referencia.

En otra modalidad de la invención, el sistema catalítico soportado de la invención incluye un agente antiestático, por ejemplo, aquellos descritos en la **Patente US 5.238.278**, la cual se incorpora aquí solo con fines de referencia. Ejemplos no limitativos de agentes antiestáticos incluyen alcoholes, tioles, silanoles, dioles, ésteres, cetonas, aldehídos, ácidos, aminas y éteres. Se prefieren las aminas terciarias, las aminas etoxiladas y los compuestos de poliéter. El agente antiestático se puede añadir en cualquier etapa de la formación del sistema catalítico soportado de la invención.

En otra modalidad de la invención, el sistema catalítico soportado de la invención incluye una cera de poliolefina o un agente aportador de viscosidad y similares.

Los siguientes ejemplos no limitativos ilustran la presente

138 98-141

invención.

### Ejemplos

#### Preparación de sílice tratada con TEA

Una muestra de 450 Kg de sílice 948 (suministrada por Grace-Davison) fue fluidificada en nitrógeno y calentada a 250°C durante 5 horas. Se añadió una muestra de 63,5 Kg a un recipiente de 750 litros bajo nitrógeno y se añadieron entonces 150 litros de hexano seco libre de oxígeno para formar una suspensión espesa. Se añadió STADIS a una concentración de 150 ppmp/Kg sílice. A continuación, se añadieron, durante 30 minutos, 61,6 Kg de una solución 1,21 M de trietilaluminio en hexano, con enfriamiento para mantener la temperatura de la suspensión en  $30 \pm 2^\circ\text{C}$ . Terminada la adición, la mezcla se agitó durante 30 minutos más y el disolvente libre se separó por filtración. Se introdujeron otros 217 litros de hexano, se agitó la mezcla durante 10 minutos y luego el disolvente se separó de nuevo por filtración. Este proceso se repitió hasta que la cantidad residual de aluminio en el disolvente de lavado fuese inferior a 0,5 mmol de aluminio/litro de disolvente (aproximadamente cuatro lavados en total). La sílice tratada se volvió a enlechar en 217 litros de hexano, se introdujo STADIS en una concentración de 150 ppmp/Kg de sílice tratada y la suspensión espesa o lechada fue transferida a un secador rotativo horizontal de 800 litros. La sílice tratada se secó bajo vacío (alrededor de 10 torr) a una temperatura máxima de 60°C hasta que la cantidad de disolvente residual fue inferior a 1% en peso.

#### Preparación del catalizador

En un reactor Pfaudler de 180 litros se añadieron, bajo nitrógeno, 25,9 Kg de una solución al 10% en peso de tris(pentafluorfenil) (4-hidroxifenil)borato de bis(alquilo de sebo hidrogenado)metil amonio, preparado en la forma descrita en PCT 98/27119. A la solución agitada se añadieron 25,8 Kg de tolueno seco libre de oxígeno para llevar la concentración de la solución a 0,04 M. Después de 10 minutos, se añadieron 2,1 Kg de una solución en tolueno de trietilaluminio (1,01 M). La solución se mezcló durante 30 minutos mientras mantenía una temperatura de  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ .

61  
139-142

La solución se introdujo entonces en el secador rotativo por vía de toberas atomizadoras con agitación rápida de la sílice tratada. Terminada la adición, el material impregnado se dejó mezclar durante 30 minutos. En este momento, el disolvente fue separado bajo vacío (alrededor de 10 torr) a una temperatura máxima de 40°C. Los sólidos se secaron hasta un contenido máximo en disolvente residual de  $\leq 0,2\%$  en peso.

Con mezcla constante de la sílice modificada, se introdujeron en el secador rotativo, por vía de toberas atomizadoras, 9,85 Kg de una solución al 8,32% en peso de (t-butilamido) (tetrametil- $\eta^5$ -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio (II)  $\eta$  4-3-metil-1,3-pentadieno (preparado en la forma descrita en US 5.470.993, ejemplo 17) en heptano. Terminada la adición, el sólido seco se agitó durante una hora más. En este momento, los sólidos se secaron hasta un contenido en disolvente residual de  $\leq 0,2\%$  en peso. Se recuperó un total de 74,7 Kg de catalizador acabado.

### Ejemplo 1

El proceso se lleva a cabo en un reactor de polimerización en fase gaseosa y de lecho fluidificado consistente en un cilindro vertical de 0,74 metros de diámetro y 7 metros de altura y coronado por una cámara reductora de la velocidad. En su parte inferior, el reactor está equipado con una rejilla de fluidificación y con una línea externa para reciclar el gas, conectando la parte superior de la cámara reductora de velocidad con la parte inferior del reactor, situada por debajo de la rejilla de fluidificación. La línea de reciclo de gas está equipada con un compresor y con un medio de transferencia de calor. En la línea de reciclo de gas desembocan, en particular, las líneas de alimentación de etileno, 1-hexeno, hidrógeno y nitrógeno que representan los principales constituyentes de la mezcla de reacción gaseosa que pasa a través del lecho fluidificado.

Por encima de la rejilla de fluidificación, el reactor contiene un lecho fluidificado consistente en un polvo de polietileno lineal de baja densidad. La mezcla de reacción gaseosa, que contiene etileno, 1-hexeno, hidrógeno y nitrógeno pasa a través del lecho fluidificado a una presión de 2 MPa y a 75°C,

140/43 62

-38-

con una velocidad de fluidificación ascendente de 0,36 m/s.

Como aditivo auxiliar para el proceso se emplea STADIS 425. Este se diluye en pentano en una relación de 15 g de STADIS 425 por litro de pentano.

El reactor de lecho fluidificado es pre-cargado introduciendo directamente STADIS 425 en el lecho en una cantidad igual a 50 ppm de STADIS 425 versus el peso total del lecho, cuya altura inicial es de 3 metros.

La introducción del catalizador (preparado como anteriormente) en el reactor se inicia justo después de dicho procedimiento de pre-carga.

Simultáneamente, se introduce directamente STADIS 425 (en la misma dilución que anteriormente) en el reactor de lecho fluidificado en una cantidad igual a 50 ppm de STADIS 425 versus la introducción total de olefina.

La polimerización se inicia uniformemente con una presión de etileno de 6 bares. Se aumenta entonces la altura del lecho a 5 m. En esta etapa, se toma una muestra S1 de polímero del reactor. Se aumenta luego la presión de etileno en paralelo con la tasa de producción a 8 bares, luego a 10 bares y a valores superiores. Bajo estas condiciones, se obtiene con éxito un polietileno lineal de baja densidad con una densidad de 0,918, un índice de fusión de 1,2 g/10 min. bajo una carga de 2,16 kg a 190°C, a una tasa de producción de 110 kg/h. y con una productividad del catalizador de 3000 g de polímero por gramo de catalizador sin perturbación alguna.

Al término del experimento, el reactor se abre, se inspecciona y se encuentra que no existe indicación alguna de formación de suciedad, es decir, la pared del reactor (la sección cilíndrica así como el bulbo) se encontraba perfectamente limpia.

#### **Ejemplo comparativo 1.**

Se lleva a cabo el proceso exactamente en el mismo reactor que en el ejemplo 1 bajo las mismas condiciones operativas que aquellas reinantes en el ejemplo 1 (composición de la fase gaseosa, presión, temperatura, catalizador, etc), excepto que no se utiliza aditivo auxiliar para el proceso.

La polimerización se inicia de nuevo con una presión de etileno de

63  
14/144

6 bares. La altura del lecho se aumenta entonces a 5 m. En esta etapa, se toma del reactor una muestra SCI de polímero. Se aumenta entonces la presión de etileno a 8 bares en paralelo con la tasa de producción.

Bajo estas condiciones, se obtiene un polietileno lineal de baja densidad con una densidad de 0,918 y un índice de fusión de 1,2 g/10 min. bajo una carga de 2,16 kg a 190°C, con una tasa de producción de 100 kg/h. y con una productividad del catalizador limitada a 2.000 g de polímero por gramo de catalizador.

La operación de la reacción se caracteriza por importantes perturbaciones, tal como fluctuaciones en la temperatura del lecho y producción de aglomerados poliméricos.

Al término del experimento, el reactor fue abierto/inspeccionado y se encontró una indicación clara de formación de suciedad, es decir, la pared del reactor se había ensuciado con polvo de polímero, se había acumulado una cantidad importante de finos en el bulbo y sobre la rejilla se encontraron algunos aglomerados grandes.

#### Análisis de las muestras de polímero en polvo S1 y SC1

La propiedad de capacidad de compresión de las muestras de polímero ha sido medida con un aparato "Johanson Indicezer™ System" tradicional. Más información sobre dicho aparato y sus principios puede encontrarse en **"Bulk Solids Handling" Vol.12, N°2, Mayo 1992, páginas 237-240** y en **"Part E: Journal of Process Mechanical engineering", 1996 páginas 1 a 8**, cuyo contenido se incorpora aquí solo con fines de referencia.

El valor de la capacidad de compresión (porcentaje) se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$C = (BDI - FDI) * 100 / BDI$$

en donde:

C es la capacidad de compresión (%);

BDI es el índice de densidad en bidón, el cual representa la densidad aparente dentro de un bidón tradicional;

142/45  
64

-40-

FDI es el índice de densidad en alimentación, el cual representa la densidad aparente en la salida de una tolva tradicional (silo de 3 m de diámetro; abertura del cono 30 cm; semiángulo del cono 20°).

Todas las mediciones han sido efectuadas a una temperatura de 55°C a objeto de reflejar mejor las condiciones operativas del proceso.

Los valores de capacidad de compresión de las muestras de polímero en polvo son:

$C=8,08$  para SI lo cual es indicativo de una capacidad de flujo muy buena;

$C=13,09$  para SCI lo cual es indicativo de una capacidad de flujo pobre.

143 146

**REIVINDICACIONES**

1.- Proceso para la (co)polimerización continua en fase gaseosa de olefinas en un reactor de lecho fluidificado utilizando un catalizador de metaloceno y en presencia de un aditivo auxiliar para el proceso, caracterizado porque el aditivo comprende al menos uno de los componentes seleccionados entre:

- (1) un copolímero de polisulfona;
- (2) una poliamina polimérica; y
- (3) un ácido sulfónico soluble en aceite.

2.- Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque el aditivo auxiliar para el proceso se añade directamente a la zona de polimerización.

3.- Proceso según la reivindicación 2, caracterizado porque el aditivo auxiliar para el proceso se añade directamente a la zona de reacción de polimerización de lecho fluidificado.

4.- Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el aditivo auxiliar para el proceso no se añade en mezcla con el catalizador o con el cocatalizador.

5.- Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el aditivo auxiliar para el proceso comprende al menos dos componentes seleccionados entre los componentes (1), (2) y (3) anteriores.

6.- Proceso según la reivindicación 5, caracterizado porque el aditivo auxiliar para el proceso comprende una mezcla de (1), (2) y (3).

7.- Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el aditivo auxiliar para el proceso comprende alrededor de 5-70% en peso de copolímero de polisulfona, 5-70% en peso de poliamina polimérica y 5-70% en peso de ácido sulfónico soluble en aceite.

8.- Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el aditivo auxiliar para el proceso representa de alrededor de 0,3 a 70, con preferencia de alrededor de 0,9 a 35 partes en peso por millón de partes en peso de la olefina total introducida en el reactor.

144-66  
147

-42-

9.- Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el reactor se carga previamente con dicho aditivo auxiliar para el proceso antes de introducir el catalizador de metaloceno en el reactor.

10.- Proceso según la reivindicación 9, caracterizado porque la carga previa se efectúa exclusivamente en el polímero en nucleación del lecho.

11.- Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el aditivo auxiliar para el proceso se elige entre STADIS 450 y STADIS 425.

12.- Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la única olefina o la olefina principal es etileno o propileno y el comonomero opcional se elige entre but-1-eno, pent-1-eno, hex-1-eno, 4-metilpent-1-eno y oct-1-eno.

145  
148

### RESUMEN

La presente invención se relaciona con un proceso para la (co)polimerización en fase gaseosa de olefinas en un reactor de lecho fluidificado utilizando un catalizador de metalloceno, cuyo proceso se caracteriza porque la polimerización se lleva a cabo en presencia de un aditivo auxiliar para el proceso.

126

2do. EXAMEN DE FORMA PATENTE DE INVENCION

Folio 149

Radicación no 00-32798

Concepto Técnico no 1352 Clasificación Internacional de Patentes: C 08 F 4/42

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 38 de la Decisión 486 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención**:

- |                                          |                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| SI <input checked="" type="checkbox"/> ] | NO <input type="checkbox"/> ]            | Contiene un resumen de la invención (Art.26-e).                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| SI <input checked="" type="checkbox"/> ] | NO <input type="checkbox"/> ]            | Contiene el título o nombre de la invención (Art.27-d).                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| SI <input checked="" type="checkbox"/> ] | NO <input type="checkbox"/> ]            | Contiene la descripción de la invención (Art.26-b).                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| SI <input type="checkbox"/> ]            | NO <input type="checkbox"/> ]            | NO ES APLICABLE <input checked="" type="checkbox"/> ] Contiene los dibujos necesarios para comprender la invención (Art.26-d)                                                                                                                                                                                                                          |
| SI <input checked="" type="checkbox"/> ] | NO <input type="checkbox"/> ]            | Contiene una o más reivindicaciones. (Art.26-c).                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| SI <input type="checkbox"/> ]            | NO <input checked="" type="checkbox"/> ] | NO ES APLICABLE <input type="checkbox"/> ] Han sido desarrollados los productos y/o procedimientos a partir de recursos genéticos o de sus productos derivados de los que cualquiera de los Países Miembros es país de origen. (Art. 26- h).                                                                                                           |
| SI <input type="checkbox"/> ]            | NO <input checked="" type="checkbox"/> ] | NO ES APLICABLE <input type="checkbox"/> ] Los productos y/o procedimientos han sido obtenidos o desarrollados a partir de los conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas, afroamericanas, o locales de los países miembros, de acuerdo a lo establecido en la Decisión 391 y sus modificaciones y reglamentaciones vigentes.(Art.26-i). |
| SI <input type="checkbox"/> ]            | NO <input checked="" type="checkbox"/> ] | La invención se refiere a un producto relativo a un material biológico. (Art.26-J).                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| SI <input checked="" type="checkbox"/> ] | NO <input type="checkbox"/> ]            | NO ES APLICABLE <input type="checkbox"/> ] La prioridad coincide con la materia reivindicada.                                                                                                                                                                                                                                                          |
| SI <input checked="" type="checkbox"/> ] | NO <input type="checkbox"/> ]            | <b>CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |

OBSERVACIONES Y OTROS:

Se acepta nuevo capítulo reivindicatorio (folios 76-77) modificado de acuerdo con las observaciones hechas en el primer examen de forma. Se aceptan correcciones den el capítulo descriptivo (folios 46-75) según observaciones del primer examen de forma. Se acepta la prioridad.

EXAMINADOR TÉCNICO  
202043

Bogotá D. C., 2002-07-10

Folio 150

416

2002-10-30

2020

Bogotá D.C.

Doctora

**DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN**

Apoderada

|                    |                |          |
|--------------------|----------------|----------|
| <b>REFERENCIA:</b> | Radicación No. | 00-32798 |
|                    | Trámite        | 002      |
|                    | Evento         | 001      |
|                    | Actuación      | 416      |
|                    | Oficio No.     | 1352     |
|                    | Folios         | 001      |

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en los artículos 26 y 27 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, y en las demás disposiciones vigentes sobre la materia, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial, conforme lo establece el artículo 40 de la misma Decisión.

**Cúmplase**

Dado en Bogotá D.C., a los

31 JUL. 2002

**ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL**

Jefe de la División de Nuevas Creaciones

Bogotá, DC, Mayo-2003 El extracto de esta solicitud fue publicado en el número 521 de la Gaceta de Propiedad Industrial, de fecha 30-06-2002. El término hábil señalado por la ley expiró el 29-01-2003 y SI ☐ NO ☒ se presentaron oposiciones por parte de terceros.

