



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 252 091**

⑤① Int. Cl.⁷: **B01J 21/00**
B01J 21/06
B01J 21/12

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **00992600 .7**

⑧⑥ Fecha de presentación : **01.12.2000**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1250190**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **23.10.2002**

⑤④ Título: **Catalizador de compuesto organometálico.**

③⑩ Prioridad: **03.12.1999 US 454975**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2006

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2006

⑦③ Titular/es: **ConocoPhillips Company**
216 Patent Library Building
Bartlesville Technology Center
Bartlesville, Oklahoma 74004, US

⑦② Inventor/es: **McDaniel, Max, P.;**
Collins, Kathy, S.;
Hawley, Gil, R.;
Jensen, Michael, D.;
Wittner, Christopher E.;
Benham, Elizabeth, A.;
Eaton, Anthony, P. y
Martin, Joel, L.

⑦④ Agente: **Urizar Anasagasti, José Antonio**

ES 2 252 091 T3

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

DESCRIPCIÓN

Catalizador de compuesto organometálico.

5 La invención se refiere al campo de los catalizadores de compuesto organometálico.

La producción de polímeros es un negocio de muchos miles de millones de dólares. Este negocio produce miles de millones de libras de polímeros cada año. Millones de dólares han sido gastados en tecnologías de desarrollo que pueden añadir valor a este negocio.

10 Una de estas tecnologías es denominada tecnología de catalizador de metalloceno. Los catalizadores de metalloceno se han conocido desde alrededor de 1958. Sin embargo, su baja productividad no permitía su comercialización. Cerca de 1975, se descubrió que poniendo en contacto una parte de agua con una parte de trimetilaluminio para formar metil aluminoxano, y poniendo entonces en contacto dicho metil aluminoxano con un compuesto de metalloceno, formaba un catalizador de metalloceno que tenía mayor actividad. Sin embargo, pronto se vió que se necesitaban grandes cantidades de metil aluminoxano caro para formar un catalizador de metalloceno activo. Esto ha sido un significativo impedimento para comercializar catalizadores de metalloceno.

20 Se han usado compuestos de borato fluoro-orgánico en lugar de grandes cantidades de metil aluminoxano. Sin embargo, esto no es satisfactorio, ya que los compuestos de boratos son muy sensibles a tóxicos y descomposición, y pueden ser también muy caros.

25 Debería también notarse que es importante tener un catalizador heterogéneo. Esto es porque se requieren catalizadores heterogéneos para los más modernos procesos comerciales de polimerización. Además, los catalizadores heterogéneos pueden conducir a la formación de partículas de polímero sustancialmente uniformes que tienen una alta densidad aparente. Estos tipos de partículas de polímero sustancialmente uniformes son deseables porque mejoran la eficiencia de la producción y transporte de polímero. Se han hecho esfuerzos para producir catalizadores de metalloceno heterogéneos; sin embargo, estos catalizadores no han sido enteramente satisfactorios.

30 El documento WO A 99/60033 descubre composiciones catalizadoras que son útiles para polimerizar al menos un monómero, comprendiendo la composición catalizadora: (1) un compuesto óxido sólido tratado producido por puesta en contacto de al menos un óxido sólido con al menos una fuente de aniones retiradores de electrones, (2) un compuesto de metalloceno del grupo IVA, y (3) un compuesto de organoaluminio.

35 En consecuencia, los inventores proveen esta invención para ayudar a resolver estos problemas.

Se proporciona un proceso que produce una composición catalizadora que puede usarse para polimerizar al menos un monómero para producir un polímero.

40 Se proporciona también una composición catalizadora.

Se proporciona un proceso que comprende poner en contacto al menos un monómero y la composición catalizadora bajo condiciones de polimerización para producir el polímero.

45 El polímero producido con la composición catalizadora de esta invención puede posteriormente formarse como un artículo.

50 De acuerdo con una realización de esta invención, se proporciona un proceso para producir una composición catalizadora. El proceso comprende (u opcionalmente, “consiste esencialmente en”, o “consiste en”) poner en contacto un compuesto organometálico, un compuesto organoaluminio, y un compuesto óxido sólido tratado para producir la composición catalizadora

en donde dicho compuesto organometálico tiene la siguiente fórmula general:

55
$$(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$$

en donde M^1 se selecciona entre titanio, zirconio, y hafnio;

60 en donde (X^1) es independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido, o un fluorenilo sustituido;

65 en donde los sustituyentes en dicho ciclopentadienilo sustituido, dicho indenilo sustituido, o dicho fluorenilo sustituido de (X^1) es un grupo alifático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo sililo, un grupo alquil haluro, un haluro, un grupo organometálico, un grupo fósforo, un grupo nitrógeno, un grupo boro, o un grupo germanio;

en donde al menos un sustituyente de (X^1) puede ser un grupo puente que conecta (X^1) y (X^2) ;

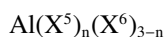
en donde (X^3) y (X^4) son independientemente un haluro, un grupo alifático, un grupo alifático sustituido, un grupo cíclico, un grupo cíclico sustituido, una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático sustituido y un grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico sustituido, una combinación de un grupo alifático sustituido y un grupo cíclico sustituido, un grupo amido, un grupo amido sustituido, un grupo fosfido, un grupo fosfido sustituido, un grupo alquiloxido, un grupo alquiloxido sustituido, un grupo ariloxido, un grupo ariloxido sustituido, un grupo organometálico, o un grupo organometálico sustituido;

en donde (X^2) es un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido, un fluorenilo sustituido, un haluro, un grupo alifático, un grupo alifático sustituido, un grupo cíclico, un grupo cíclico sustituido, una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico, una(s) combinación(es) de un grupo alifático sustituido y un grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico sustituido, una combinación de un grupo alifático sustituido y un grupo cíclico sustituido, un grupo amido, un grupo amido sustituido, un grupo fosfido, un grupo fosfido sustituido, un grupo alquiloxido, un grupo alquiloxido sustituido, un grupo ariloxido, un grupo ariloxido sustituido, un grupo organometálico, o un grupo organometálico sustituido;

en donde cada sustituyente de (X^2) es un grupo alifático, un grupos cíclicos, una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico, un grupo sililo, un grupo alquil haluro, un haluro, un grupo organometálico, un grupo fósforo, un grupo nitrógeno, un grupo boro, o un grupo germanio;

en donde al menos un sustituyente de (X^2) puede ser un grupo puente que conecta (X^1) y (X^2);

en donde dicho compuesto organoaluminio tiene la siguiente fórmula general:



en donde (X^5) es un hidrocarbilo que tiene desde 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; en donde (X^6) es un haluro, un hidruro o un alcoxido; y

en donde “n” es un número desde 1 a 3 inclusive;

en donde dicho compuesto óxido sólido tratado comprende al menos un halógeno, zirconio, y un compuesto óxido sólido;

en donde dicho halógeno es al menos uno de cloro, bromo o flúor;

en donde el compuesto óxido sólido es alúmina, un fosfato de aluminio, un silicato de aluminio, o una mezcla de cualesquiera dos o más de dichos compuestos de óxidos sólidos;

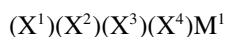
y en donde dicho proceso se desarrolla en la ausencia de aluminóxanos.

Por el uso del término “consiste esencialmente en” se entiende que el proceso no contiene ninguna etapa adicional más allá de las etapas enumeradas la cual podría tener un efecto adverso sobre el objeto deseado de la invención.

De acuerdo con otra realización de esta invención, se provee un proceso que comprende poner en contacto al menos un monómero y la composición catalizadora bajo condiciones de polimerización para producir un polímero.

De acuerdo con otra realización de esta invención, el polímero producido de acuerdo con esta invención se conforma en un artículo de manufactura.

Los compuestos organometálicos usados en esta invención tienen la siguiente fórmula general:



En esta fórmula, M^1 se selecciona del grupo que consiste en titanio, zirconio, y hafnio. Actualmente es más preferible que M^1 sea zirconio.

En esta fórmula, (X^1) se selecciona independientemente del grupo consistente en (de aquí en adelante “Grupo OMC-I”) ciclopentadienilos, indenilos, fluorenilos, ciclopentadienilos sustituidos, indenilos sustituidos, tales como, por ejemplo, tetrahidroindenilos, y fluorenilos sustituidos, tales como, por ejemplo, octahidrofluorenilos.

Los sustituyentes en los ciclopentadienilos sustituidos, indenilos sustituidos, y fluorenilos sustituidos de (X^1) pueden seleccionarse independientemente del grupo consistente en grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y cíclicos, grupos sililo, grupos alquil haluro, haluros, grupos organometálicos, grupos fósforo, grupos nitrógeno, grupos boro, y grupos germanio, con tal que estos grupos no afecten sustancialmente, y negativamente, la actividad de polimerización de la composición catalizadora.

Ejemplos adecuados de grupos alifáticos son hidrocarbilos, tales como, por ejemplo, parafinas y olefinas. Ejemplos adecuados de grupos cíclicos son cicloparafinas, cicloolefinas, cicloacetilenos, y arenos. Los grupos sililo sustituidos incluyen, pero no se limitan a, grupos alquilsililo en los que cada grupo alquilo contiene de 1 a 12 átomos de carbono, grupos arilsililo, grupos arilalquilsililo. Los grupos alquilo haluro adecuados tienen grupos alquilo con 1 a unos 12 átomos de carbono. Los grupos organometálicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, derivados de sililo sustituidos, grupos estaño sustituidos, grupos germanio sustituidos, y grupos boro sustituidos.

Ejemplos adecuados de tales sustituyentes son metilo, etilo, propilo, butilo, tert-butilo, isobutilo, amilo, isoamilo, hexilo, ciclohexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, 2-etilhexilo, pentenilo, butenilo, fenilo, cloro, bromo, yodo, trimetilsililo, y feniloctilsililo.

En esta fórmula, (X^3) y (X^4) se seleccionan independientemente del grupo consistente en (de aquí en adelante "Grupo OMC-II") haluros, grupos alifáticos, grupos alifáticos sustituidos, grupos cíclicos, grupos cíclicos sustituidos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos sustituidos y grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos sustituidos, combinaciones de grupos alifáticos sustituidos y grupos cíclicos sustituidos, grupos amido, grupos amido sustituidos, grupos fosfido, grupos fosfido sustituidos, grupos alquiloóxido, grupos alquiloóxido sustituidos, grupos ariloóxido, grupos ariloóxido sustituidos, grupos organometálicos, y grupos organometálicos sustituidos, con tal que estos grupos no afecten sustancialmente, y negativamente, la actividad de polimerización de la composición catalizadora.

Ejemplos adecuados de grupos alifáticos son hidrocarbilos, tales como, por ejemplo, parafinas y olefinas. Ejemplos adecuados de grupos cíclicos son cicloparafinas, cicloolefinas, cicloacetilenos, y arenos. Actualmente, se prefiere que (X^3) y (X^4) se seleccionen del grupo consistente en haluros e hidrocarbilos, donde tales hidrocarbilos tienen de 1 a unos 10 átomos de carbono. Sin embargo, se prefiere más que (X^3) y (X^4) se seleccionen del grupo consistente en flúor, cloro y metilo.

En esta fórmula, (X^2) puede seleccionarse bien del Grupo OMC-I o del Grupo OMC-II.

Al menos un sustituyente de (X^1) o (X^2) puede ser un grupo puente que conecta (X^1) y (X^2) ; con tal que el grupo puente no afecte sustancialmente, y negativamente, la actividad de la composición catalizadora. Grupos puente adecuados incluyen, pero no se limitan a, grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y cíclicos, grupos fósforo, grupos nitrógeno, grupos organometálicos, silicio, fósforo, boro, y germanio.

Ejemplos adecuados de grupos alifáticos son hidrocarbilos, tales como, por ejemplo, parafinas y olefinas. Ejemplos adecuados de grupos cíclicos son cicloparafinas, cicloolefinas, cicloacetilenos, y arenos. Los grupos organometálicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, derivados de sililo sustituidos, grupos estaño sustituidos, grupos germanio sustituidos, y grupos boro sustituidos.

Son conocidos diversos procesos para hacer estos compuestos organometálicos. Véase, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos 4,939,217; 5,210,352; 5,436,305; 5,401,817; 5,631,335; 5,571,880; 5,191,132; 5,480,848; 5,399,636; 5,565,592; 5,347,026; 5,594,078; 5,498,581; 5,496,781; 5,563,284; 5,554,795; 5,420,320; 5,451,649; 5,541,272; 5,705,478; 5,631,203; 5,654,454; 5,705,579; y 5,668,230.

Ejemplos específicos de tales compuestos organometálicos son como sigue:

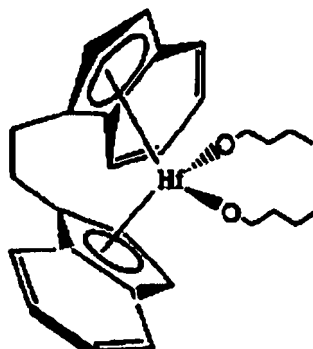
dicloruro de hafnio bis(ciclopentadienilo);



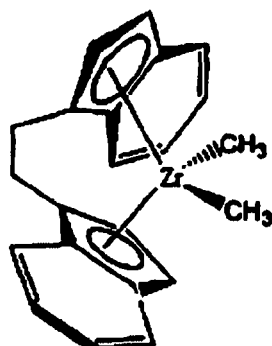
dicloruro de zirconio bis(ciclopentadienilo);



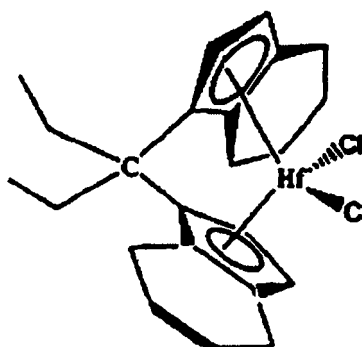
1,2-etanedilbis(η^5 -1-indenilo)di-*n*-butoxihafnio;



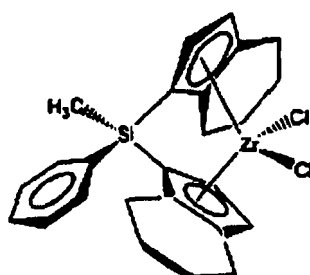
1,2-etanedilbis(η^5 -1-indenilo)di-*n*-dimetilzirconio;



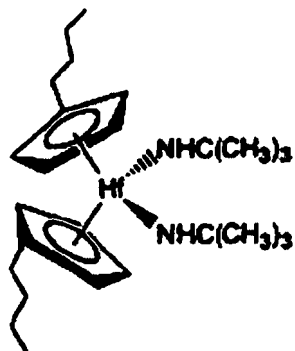
dicloruro de hafnio 3,3-pentadienilbis(η^5 -4,5,6,7-tetrahidro-1-indenilo)



dicloruro de zirconio metilfenilsililbis(η^5 -4,5,6,7-tetrahidro-1-indenilo)



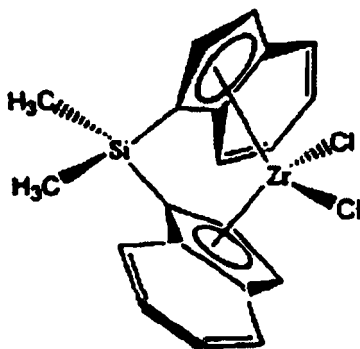
hafnio bis(*n*-butilciclopentadienil)bis(di-*t*-butilamido);



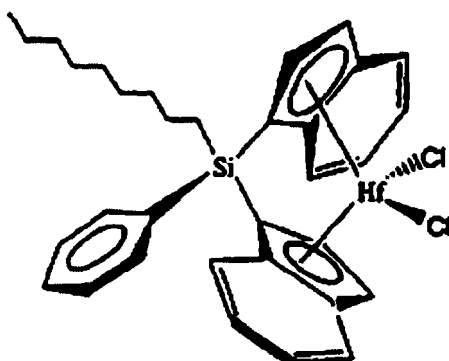
dicloruro de zirconio bis(*n*-butilciclopentadienilo);



dicloruro de zirconio dimetilsililbis (1-indenilo);

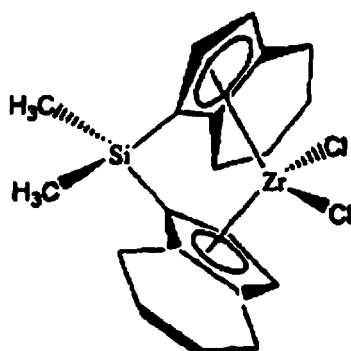


dicloruro de hafnio octilfenilsililbis (1-indenilo);

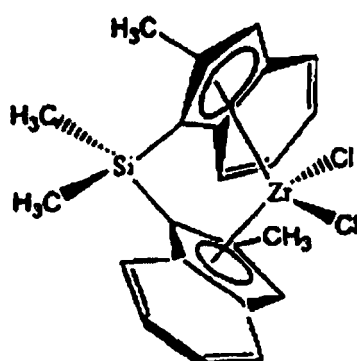


ES 2 252 091 T3

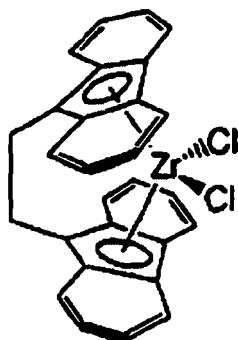
dicloruro de zirconio dimetilsililbis (η^5 -4,5,6,7-tetrahidro-1-indenilo);



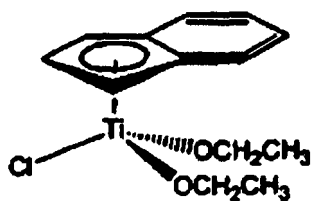
dicloruro de zirconio dimetilsililbis(2-metil-1-indenilo);



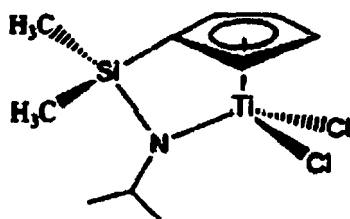
dicloruro de zirconio 1,2-etanedilbis(9-fluorenilo);



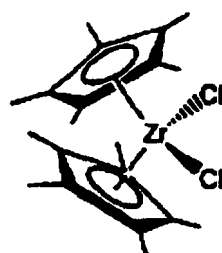
cloruro de titanio (IV) dietoxi indenilo;



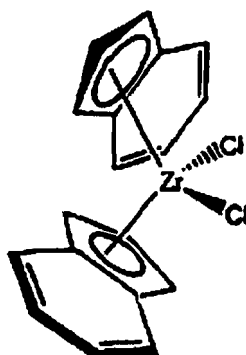
dicloruro de titanio(isopropilamidodimetilsililo)ciclopentadienilo:



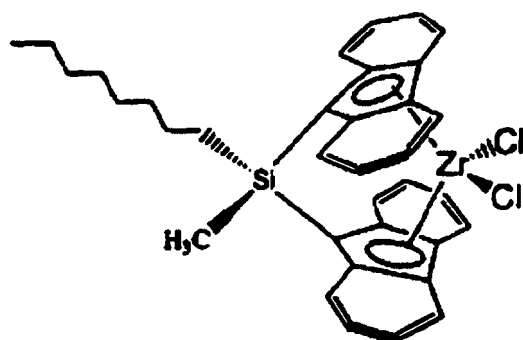
dicloruro de zirconio bis(pentametilciclopentadienilo);



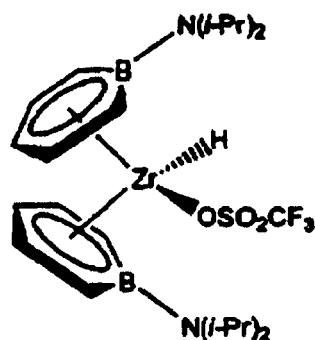
dicloruro de zirconio bis(indenilo);



dicloruro de zirconio metilooctilsilil bis (9-fluorenilo):



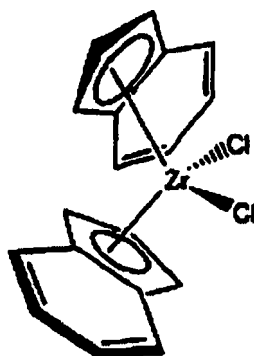
y trifluorometilsulfonato de hidrurozirconio bis(1-(*N,N*-diisopropilamino) boratabenceno);



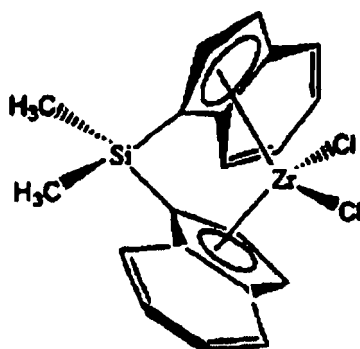
Preferentemente, dicho compuesto organometálico se selecciona del grupo consistente en
dicloruro de zirconio bis(*n*-butilciclopentadienilo);



dicloruro de zirconio bis(indenilo);

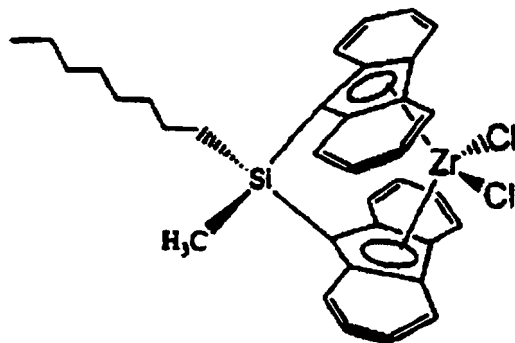


dicloruro de zirconio dimetilsililbis(1-indenilo);

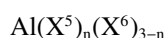


y

dicloruro de zirconio metilooctilsililbis(9-fluorenilo)



Los compuestos organoaluminio tienen la siguiente fórmula general:



En esta fórmula, (X^5) es un hidrocarbilo que tiene desde 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Actualmente, se prefiere cuando (X^5) es un alquilo de 1 a unos 10 átomos de carbono. Sin embargo, es más preferido cuando (X^5) es seleccionado del grupo consistente en metilo, etilo, propilo, butilo, e isobutilo.

En esta fórmula, (X^6) es un haluro, hidruro o alcóxido. Normalmente, se prefiere cuando (X^6) se selecciona independientemente del grupo consistente en flúor y cloro. Sin embargo, es más preferido cuando (X^6) es cloro.

En esta fórmula, “n” es un número desde 1 a 3 inclusive. Sin embargo, se prefiere cuando “n” es 3.

Ejemplos de tales compuestos son como sigue:

- trimetilaluminio;
- triethylaluminio (TEA);
- tripropilaluminio;
- etóxido de dietilaluminio;
- tributilaluminio;
- hidruro de diisobutilaluminio;
- hidruro de triisobutilaluminio;
- triisobutilaluminio; y
- cloruro de dietilaluminio.

Actualmente, se prefiere TEA.

El compuesto óxido sólido tratado comprende al menos un halógeno, zirconio, y un compuesto óxido sólido. El halógeno es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en cloro, bromo, y flúor. El compuesto óxido sólido se selecciona del grupo que consiste en alúmina, un fosfato de aluminio, un silicato de aluminio, y mezclas de ellos. Preferentemente, el compuesto óxido sólido es alúmina. El compuesto óxido sólido puede producirse por cualquier método conocido en la técnica, tal como, por ejemplo, por gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto sobre otro, e hidrólisis a la llama.

En general, el área superficial del compuesto óxido sólido después de la calcinación a 500°C es desde unos 100 a unos 1000 m²/g, preferentemente, desde unos 200 a unos 800 m²/g, y más preferentemente, desde 250 a 600 m²/g,

El volumen de poro del compuesto óxido sólido es típicamente mayor que unos 0,5 cc/g, preferentemente mayor que unos 0,8 cc/g, y más preferentemente mayor que 1.0 cc/g.

Para producir el compuesto óxido sólido tratado, al menos un compuesto que contenga zirconio es puesto en contacto con el compuesto óxido sólido por cualquier medio conocido en la técnica para producir un compuesto óxido

sólido conteniendo zirconio. El zirconio puede añadirse al compuesto óxido sólido antes de la calcinación o en una etapa separada después de la calcinación del compuesto óxido sólido.

En general, el compuesto óxido sólido se pone en contacto con una solución acuosa u orgánica del compuesto conteniendo zirconio antes de la calcinación. Por ejemplo, el zirconio puede añadirse al compuesto óxido sólido mediante la formación de una lechada del compuesto óxido sólido en una solución del compuesto conteniendo zirconio y un disolvente adecuado tal como alcohol o agua. Son particularmente adecuados los alcoholes de uno a tres átomos de carbono a causa de su volatilidad y baja tensión superficial. Se utiliza una cantidad adecuada de la solución para proporcionar la concentración de zirconio deseada después del secado. Es adecuado cualquier compuesto de zirconio en solución acuosa u orgánica que pueda impregnar el compuesto óxido sólido con zirconio. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, tetrapropóxido de zirconio, nitrato de zirconio, acetilacetato de zirconio, y mezclas de ellos. El secado puede llevarse a efecto por cualquier método conocido en la técnica. Por ejemplo, dicho secado puede completarse por medio de filtración por succión seguida de evaporación, secado al vacío, difusión o por secado flash.

Si se añade el zirconio después de la calcinación, un método preferido es impregnar el compuesto óxido sólido con una solución en hidrocarburo de un compuesto que contiene zirconio, preferiblemente un alcoxido o haluro de zirconio, tal como, por ejemplo, $ZrCl_4$, $Zr(OR)_4$, y similares, en donde r es un grupo alquilo o arilo que tiene de 1 a unos 12 carbonos. Ejemplos del alcoxido de zirconio incluyen, pero no se limitan a, tetrapropóxido de zirconio, tetrabutóxido de zirconio, y similares.

En general, la cantidad de zirconio presente en el compuesto óxido sólido que contiene zirconio está en el rango de cerca de 0,1% a cerca de 30% en peso de zirconio en donde el porcentaje en peso está basado en el peso del compuesto óxido sólido que contiene zirconio antes de la calcinación o la cantidad añadida a un compuesto óxido sólido precalcinado. Preferentemente, la cantidad de zirconio presente en el compuesto óxido sólido que contiene zirconio está en el rango de cerca de 0,5% a cerca de 20% en peso de zirconio en donde el porcentaje en peso está basado en el peso del compuesto óxido sólido que contiene zirconio antes de la calcinación o la cantidad añadida a un compuesto óxido sólido precalcinado. Más preferentemente, la cantidad de zirconio presente en el compuesto óxido sólido que contiene zirconio está en el rango de cerca de 1% a cerca de 10% en peso de zirconio en donde el porcentaje en peso está basado en el peso del compuesto óxido sólido que contiene zirconio antes de la calcinación o la cantidad añadida a un compuesto óxido sólido precalcinado.

Antes o después de que el compuesto óxido sólido se combine con el compuesto que contiene zirconio para producir el compuesto óxido sólido que contiene zirconio, se calina durante cerca de 1 minuto hasta unas 100 horas, preferentemente desde cerca de 1 hora a cerca de 50 horas, y más preferentemente desde 3 a 20 horas. En general, la calcinación se lleva a cabo a una temperatura en el rango de 200°C a 900°C, preferentemente desde unos 300°C a 700°C, y más preferentemente, de 350°C a 600°C. La calcinación puede llevarse a cabo en una atmósfera oxidante. En general, la calcinación puede completarse en una atmósfera inerte. Alternativamente, la calcinación puede completarse en una atmósfera oxidante, tal como, oxígeno o aire, o una atmósfera reductora, tal como, hidrógeno o monóxido de carbono.

Después de o durante la calcinación, el compuesto óxido sólido que contiene zirconio se pone en contacto con al menos un compuesto que contiene halógeno. El compuesto que contiene halógeno se selecciona del grupo que consiste en compuestos que contienen cloro, compuestos que contienen bromo, y compuestos que contienen flúor. El compuesto que contiene halógeno puede estar en una fase líquida, o preferentemente, en una fase de vapor. Opcionalmente, el compuesto óxido sólido puede ser calcinado a 100 a 900°C antes de ser puesto en contacto con el compuesto que contiene halógeno.

Cualquier método conocido en la técnica de poner en contacto el compuesto óxido sólido con el compuesto que contiene flúor puede ser usado en esta invención. Un método corriente es impregnar el compuesto óxido sólido con una solución acuosa de una sal que contiene flúor antes de la calcinación, tal como fluoruro de amonio $[NH_4F]$, bifluoruro de amonio $[NH_4 HF_2]$, ácido fluorhídrico $[HF]$, silicofluoruro de amonio $[(NH_4)_2SiF_6]$, fluoroborato de amonio $[NH_4BF_4]$, fluorofosfato de amonio $[NH_4PF_6]$, y mezclas de ellos.

En un segundo método, el compuesto que contiene flúor puede disolverse en un compuesto orgánico, tal como un alcohol, y ser añadido al compuesto óxido sólido para minimizar la contracción de los poros durante el secado. El secado puede realizarse por un método conocido en la técnica, tal como, por ejemplo, secado por vacío, secado por difusión, secado flash, y similares.

En un tercer método, el compuesto que contiene flúor puede ser añadido durante la etapa de calcinación. En esta técnica, el compuesto que contiene flúor se vaporiza en la corriente de gas usada para fluidificar el compuesto óxido sólido de forma que se fluorura desde la fase gaseosa. En adición a algunos de los compuestos que contienen flúor descritos antes, pueden usarse fluoruros orgánicos volátiles a temperaturas por encima de sus puntos de descomposición, o a temperaturas suficientemente altas para causar reacción. Por ejemplo, perfluorohexano, perfluorobenceno, ácido trifluoroacético, anhídrido trifluoroacético, hexafluoroacetilacetato, y mezclas de ellos, pueden ser vaporizados y puestos en contacto con el compuesto óxido sólido a cerca de 300°C hasta unos 600°C en aire o nitrógeno. Pueden también usarse compuestos inorgánicos que contienen flúor, tal como fluoruro de hidrógeno, o incluso flúor elemental.

ES 2 252 091 T3

La cantidad de flúor en el compuesto óxido sólido tratado es de cerca del 2 a cerca del 50 por ciento en peso de flúor en base al peso del compuesto óxido sólido tratado antes de la calcinación o la cantidad añadida a un compuesto óxido sólido precalcinado. Preferentemente, es de cerca del 3 a cerca del 25 por ciento en peso, y más preferentemente, es del 4 al 20 por ciento en peso de flúor en base al peso del compuesto óxido sólido tratado antes de la calcinación o la cantidad añadida a un compuesto óxido sólido precalcinado.

Cualquier método conocido en la técnica de poner en contacto el compuesto óxido sólido con compuesto que contiene cloro o el compuesto que contiene bromo puede ser usado en esta invención. En general, la puesta en contacto se lleva a cabo durante o después de la calcinación, preferentemente durante la calcinación. Puede usarse cualquier compuesto que contiene cloro o compuesto que contiene bromo adecuado que pueda depositar cloro o bromo o ambos sobre el compuesto óxido sólido. Los compuestos que contienen cloro y los compuestos que contienen bromo adecuados incluyen compuestos líquidos de cloruros o bromuros orgánicos y compuestos líquidos de cloruros o bromuros inorgánicos. Los compuestos líquidos de cloruros o bromuros orgánicos pueden seleccionarse del grupo que consiste en cloruro de hidrógeno gaseoso, tetracloruro de silicio, tetracloruro de estaño, tetracloruro de titanio, tricloruro de aluminio, tricloruro de boro, cloruro de tionilo, cloruro de sulfurilo, bromuro de hidrógeno, tribromuro de boro, tetrabromuro de silicio, u mezclas de ellos. Adicionalmente, puede usarse gas cloro y gas bromo. Opcionalmente, puede también incluirse un compuesto que contiene flúor cuando se pone en contacto el compuesto óxido sólido que contiene zirconio con el compuesto que contiene cloro o el compuesto que contiene bromo para conseguir una mayor actividad en algunos casos.

Si se usa un compuesto inorgánico que contiene cloro o un compuesto inorgánico que contiene bromo, tal como tetracloruro de titanio, tricloruro de aluminio, o tricloruro de boro, puede ser también posible poner en contacto el compuesto que contiene cloro o el compuesto que contiene bromo con el compuesto óxido sólido que contiene zirconio después de la calcinación, sea por deposición en fase de vapor o incluso usando un disolvente anhidro.

La cantidad de cloro o bromo usada desde unas 0,01 a unas 10 veces el peso del compuesto óxido sólido tratado después de la calcinación, preferentemente es desde 0,05 a 1 vez el peso del compuesto óxido sólido tratado después de la calcinación o la cantidad añadida a un compuesto óxido sólido precalcinado.

En otra realización de esta invención, puede añadirse un metal adicional distinto del zirconio al compuesto óxido sólido tratado para incrementar la actividad del compuesto organometálico. Por ejemplo, puede añadirse un metal tal como zinc, plata, cobre, antimonio, galio, estaño, níquel, tungsteno, y mezclas de ellos. Esto es especialmente útil si el compuesto óxido sólido tratado debe ser clorurado durante la calcinación.

La composición catalizadora de esta invención puede producirse por puesta en contacto conjunta del compuesto organometálico, el compuesto organoaluminio, y el compuesto óxido sólido tratado. Este contacto puede tener lugar de una variedad de maneras, tales como, por ejemplo, por mezclado. Además, cada uno de estos compuestos puede ser alimentado en un reactor de forma separada, o se puede poner en contacto varias combinaciones de estos compuestos juntos antes de ser posteriormente puestos en contacto en un reactor, o se puede poner en contacto los tres compuestos juntos antes de ser introducidos en el reactor.

Actualmente, un método es poner primero en contacto el compuesto organometálico, y el compuesto óxido sólido tratado juntos, durante alrededor de 1 minuto hasta unas 24 horas, preferentemente 1 minuto a 1 hora, a una temperatura de cerca de 10°C hasta unos 200°C, preferentemente 15°C a 80°C, para formar una primera mezcla, y luego poner en contacto la primera mezcla con un compuesto organoaluminio para formar la composición catalizadora.

Otro método es poner primero en contacto el compuesto organometálico, y el compuesto óxido sólido tratado antes de la inyección en un reactor de polimerización durante alrededor de 1 minuto hasta unas 24 horas, preferentemente 1 minuto a 1 hora, a una temperatura de cerca de 10°C hasta unos 200°C, preferentemente 20°C a 80°C.

Un ratio de peso del compuesto organoaluminio respecto al compuesto óxido sólido tratado en la composición catalizadora va desde cerca de 5:1 a cerca de 1:1000, preferentemente desde cerca de 3:1 a cerca de 1:140, y más preferentemente desde 1:1 a 1:50.

Un ratio de peso del compuesto óxido sólido tratado respecto al compuesto organometálico en la composición catalizadora va desde cerca de 10000:1 a cerca de 1:1, preferentemente desde cerca de 1000:1 a cerca de 10:1, y más preferentemente desde 250:1 a 20:1. Estos ratios están basados en la cantidad de los componentes combinados para dar la composición catalizadora.

Después del contacto, la composición catalizadora comprende un compuesto organometálico post-contactado, un compuesto organoaluminio post-contactado, y un compuesto óxido sólido tratado post-contactado. Preferentemente, el compuesto óxido sólido tratado post-contactado es la mayor parte, en peso, de la composición catalizadora. A menudo, los componentes específicos de un catalizador no se conocen, por ello, para esta invención, la composición catalizadora se describe como comprendiendo compuestos post-contactados.

Un ratio de peso del compuesto organoaluminio post-contactado respecto al compuesto óxido sólido tratado post-contactado en la composición catalizadora va desde cerca de 5:1 a cerca de 1:1000, preferentemente desde cerca de 3:1 a cerca de 1:100, y más preferentemente desde 1:1 a 1:50.

Un ratio de peso del compuesto óxido sólido tratado post-contactado respecto al compuesto organometálico post-contactado en la composición catalizadora va desde cerca de 10000:1 a cerca de 1:1, preferentemente desde cerca de 1000:1 a cerca de 10:1, y más preferentemente desde 250:1 a 20:1. Estos ratios están basados en la cantidad de los componentes combinados para dar la composición catalizadora.

La composición catalizadora de esta invención tiene una actividad mayor que 100 g de polímero por gramo de compuesto óxido sólido tratado por hora, preferentemente mayor que 500, y más preferentemente mayor que 1000. Esta actividad se mide bajo condiciones de polimerización de pasta, usando isobutano como diluyente, y con una temperatura de polimerización de 90°C, y una presión de etileno de unos 3,89 mPa (550 psig). El reactor no debería tener sustancialmente ninguna indicación de incrustación, revestimiento o cualquier otra forma de suciedad.

Uno de los aspectos importantes de esta invención es que no se usa aluminóxano a fin de formar la composición catalizadora. El aluminóxano es un compuesto caro que incrementa en gran medida los costes de producción de polímero. Ello quiere también decir que no se necesita agua para colaborar a la formación de tales aluminóxanos. Esto es beneficioso porque el agua puede a veces arruinar un proceso de polimerización. Adicionalmente, debería notarse que no se usan compuestos de boratos fluoro-orgánicos a fin de formar la composición catalizadora. El compuesto óxido sólido tratado de esta invención es inorgánico cuando se forma el compuesto óxido sólido tratado se forma, heterogéneo en un medio orgánico de polimerización, y puede ser producido de forma fácil y poco costosa por causa de la ausencia sustancial de cualquier compuesto de aluminóxano o compuesto de boratos fluoro-orgánicos. Debería notarse que no se necesita añadir ningún compuesto organocromo, ni se necesita añadir $MgCl_2$ para formar la composición catalizadora. Aunque no se necesitan compuestos de boratos fluoro-orgánicos, compuestos organocromo, ni $MgCl_2$ en las realizaciones preferentes, pueden usarse estos compuestos en otras realizaciones de esta invención.

En otro aspecto de esta invención, se proporciona un proceso que comprende poner en contacto al menos un monómero y la composición catalizadora para producir un polímero. El término "polímero" como se usa en esta descripción incluye homopolímeros y copolímeros. La composición catalizadora puede usarse para polimerizar al menos un monómero para producir un homopolímero o un copolímero. Usualmente, los homopolímeros están compuestos de residuos de monómeros, que tienen de 2 a unos 20 átomos de carbono por molécula, preferentemente de 2 a unos 10 átomos de carbono por molécula. Actualmente, se prefiere cuando al menos un monómero se selecciona del grupo consistente en etileno, propileno, 1-buteno, 3-metil-1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y mezclas de ellos.

Cuando se desea un homopolímero, es más preferible polimerizar etileno o propileno. Cuando se desea un copolímero, el copolímero comprende residuos de monómeros y residuos de uno o más comonómeros, cada uno teniendo desde unos 2 a unos 20 átomos de carbono por molécula. Los comonómeros adecuados incluyen, pero no se limitan a, 1-olefinas alifáticas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono por molécula, tales como, por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, y otras olefinas y diolefinas conjugadas o no conjugadas tales como 1,3-butadieno, isopreno, piperileno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,4-pentadieno, 1,7-hexadieno, y otras olefinas similares y mezclas de ellas. Cuando se desea un copolímero, es preferible polimerizar etileno y al menos un comonómero seleccionado del grupo consistente en 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, y 1-deceno. La cantidad de comonómero introducido en una zona de reactor para producir un copolímero es en general desde un 0,01 hasta cerca de 10 por ciento en peso de comonómero respecto al peso total del monómero y del comonómero, preferentemente desde un 0,01 hasta cerca de un 5, y más preferentemente de 0,1 a 4. Alternativamente, puede usarse una cantidad suficiente para dar las concentraciones antes descritas, en peso, en el copolímero producido.

Se conocen en la técnica procesos que pueden polimerizar al menos un monómero para producir un polímero, tales como, por ejemplo, polimerización en pasta, polimerización en fase gaseosa, y polimerización en solución. Se prefiere realizar una polimerización en pasta en una zona de reacción en bucle. Son bien conocidos en la técnica diluyentes adecuados usados en la polimerización en pasta e incluyen hidrocarburos que son líquidos bajo condiciones de reacción. El término "diluyente" tal como se usa en esta descripción no significa necesariamente un material inerte; es posible que un diluyente pueda contribuir a la polimerización. Hidrocarburos adecuados incluyen, pero no se limitan a, ciclohexano, isobutano, n-butano, propano, n-pentano, isopentano, neopentano, y n-hexano. Además, es más preferible usar isobutano como diluyente en una polimerización en pasta. Ejemplos de tal tecnología pueden ser encontrados en las patentes de Estados Unidos 4,424,341, 4,501,885, 4,613,484, 4,737,280, y 5,597,892.

Las composiciones catalizadoras usadas en este proceso producen partículas de polímero de buena calidad sin ensuciar sustancialmente el reactor. Cuando la composición catalizadora debe ser usada en una zona del reactor en bucle bajo condiciones de polimerización en pasta, se prefiere que el tamaño de las partículas del compuesto óxido sólido esté en el rango de unas 10 a unas 1000 μm , preferentemente unas 25 μm a unas 500 μm , y más preferentemente 50 μm a 200 μm , para el mejor control durante la polimerización.

En una realización más específica de la invención, se define adicionalmente el proceso para producir una composición catalizadora como comprendiendo (opcionalmente, "consistiendo esencialmente de", o "consistiendo de") las etapas de:

- (1) poner en contacto alúmina con una solución que contiene tetraalcóxido de zirconio ($Zr(OR)_4$), en donde R es un radical alifático que contiene de uno a doce carbonos, para producir una alúmina que contiene

ES 2 252 091 T3

zirconio que tiene de 1 a 10 por ciento en peso de zirconio respecto al peso de la alúmina que contiene zirconio antes de la calcinación;

(2) calcinar la alúmina que contiene zirconio a una temperatura dentro de un rango de 350 a 600°C durante 3 a 20 horas para producir una composición calcinada;

(3) poner en contacto la composición calcinada con tetracloruro de carbono en una cantidad igual a 0,05 a 1 veces el peso de la alúmina antes de la calcinación durante 10 minutos a 30 minutos para producir una alúmina clorurada que contiene zirconio;

(4) combinar la alúmina clorurada que contiene zirconio y dicloruro de zirconio bis(n-butilciclopentadienilo) a una temperatura dentro de un rango de 15°C a 80°C durante cerca de 1 minuto a 1 hora para producir una mezcla; y

(5) combinar dicha mezcla y trietilaluminio para producir dicha composición catalizadora.

Puede usarse hidrógeno en esta invención en un proceso de polimerización para controlar el peso molecular del polímero.

Una característica de esta invención es que el compuesto óxido sólido que contiene zirconio es un catalizador de polimerización por sí mismo, que proporciona un componente de alto peso molecular a la normalmente simétrica distribución de peso molecular del compuesto organometálico. Este componente, o distribución asimétrica de peso molecular, proporciona al polímero una mayor resistencia en estado fundido y una mejor respuesta al esfuerzo cortante que la que puede obtenerse de un compuesto organometálico solo. Dependiendo de la contribuciones relativas del compuesto óxido sólido que contiene zirconio y del compuesto organometálico, puede obtenerse una distribución bimodal del polímero.

Después de producirse los polímeros, pueden conformarse en artículos varios, tales como, por ejemplo, recipientes y utensilios para el hogar, productos de película, tambores, depósitos de combustible, tuberías, geomembranas, y revestimientos. Diversos procesos pueden formar esos artículos. Normalmente, se añaden aditivos y modificadores al polímero con el fin de obtener efectos deseados. Se cree que al usar la invención aquí descrita, pueden producirse artículos a un coste más bajo, manteniendo al mismo tiempo la mayor parte de, si no todas, las propiedades únicas de los polímeros producidos con catalizadores de metalloceno.

Ejemplos

Métodos de Ensayo

Se usó un “Instrumento de Distribución de Tamaño de Poro de Nitrógeno Quantachrome Autosorb-6” para determinar áreas superficiales y volúmenes de poro. Este instrumento se adquirió a Quantachrome Corporation, Syosset, N.Y.

Se determinó el Índice de Fusión (MI) usando ASTM D1238-95 a 190°C con un peso de 2160 gramos.

Se determinó el Índice de Fusión de Alta Carga (HLMI) (g/10 min) usando ASTM D1238-95, Condición E a 190°C con un peso de 21600 gramos.

Compuestos de Óxido Sólido

Se obtuvo sílice de W.R. Grace, grado 952, teniendo un volumen de poro de 1,6 cc/g y un área superficial de unos 300 m²/g.

Se obtuvo de Akzo Nobel una alúmina comercial vendida como alúmina Ketjen Grado B que tenía un volumen de poro de 1,78 cc/g y un área superficial de unos 350 m²/g.

Calcinación

Para calcinar los compuestos de óxido sólido se colocaron unos 10 gramos en un tubo de cuarzo de 4,45 cm (1,75 pulgadas) equipado con un disco de cuarzo sinterizado en el fondo. Mientras el compuesto óxido sólido estaba soportado en el disco, se sopló aire caliente de forma ascendente a través del disco al régimen lineal de alrededor de 0,045 a 0,051 m³ (1,6 a unos 1.8 pies cúbicos estándar) por hora. Se encendió luego un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo, y se elevó la temperatura a una velocidad de 400°C por hora hasta la temperatura indicada, tal como 600°C. A esta temperatura, se dejó fluidificar el compuesto óxido sólido durante tres horas en el aire seco. Después, se recogió el compuesto óxido sólido y se almacenó bajo nitrógeno seco, donde se protegió de la atmósfera hasta que estuvo listo para el ensayo. Nunca se le permitió tener ninguna exposición a la atmósfera.

Ejecuciones de polimerización

Las ejecuciones de polimerización se llevaron a cabo en un reactor de acero de 2,2 litros equipado con un agitador marino funcionando a 400 revoluciones por minuto (rpm). El reactor fue rodeado por una camisa de acero conteniendo metanol en ebullición con una conexión a un condensador de acero. El punto de ebullición del metanol se controló variando la presión de nitrógeno aplicada al condensador y camisa, lo que permitió un control preciso de la temperatura dentro de medio grado centígrado, con la ayuda de instrumentos electrónicos de control.

Primero, se cargó una pequeña cantidad (normalmente 0,1 a 1,0 gramos) de un compuesto óxido halurado o un compuesto óxido tratado de la invención bajo nitrógeno en un reactor seco. A continuación, se añadieron con una jeringa dos mililitros de una solución de tolueno conteniendo 0,5 por ciento en peso de dicloruro de zirconio bis(*n*-butilciclopentadienilo), seguido por 0,6 litros de isobutano líquido. Luego, se añadió 1,0 mililitros de una solución 1,0 molar de trietilaluminio (TEA), seguido de otros 0,6 litros de isobutano líquido. Luego, el reactor se calentó hasta la temperatura especificada, típicamente 90°C, y finalmente, se añadió etileno al reactor para alcanzar una presión fija de 3,893 Mpa (550 psig) a menos que se especifique otra cosa. Se permitió la continuación del agitado durante una hora. A medida que se consumía el etileno, se introducía más etileno para mantener la presión. Se tomó nota de la actividad mediante el registro del flujo de entrada de etileno en el reactor para mantener la presión.

Después del tiempo asignado, se detuvo el flujo de etileno, y el reactor se despresurizó lentamente y se abrió para recoger un polímero granulado. En todos los casos, el reactor estaba limpio, sin indicación de ninguna incrustación, revestimiento u otras formas de suciedad. El polímero fue entonces extraído, secado, y pesado. La actividad se expresó en gramos de polímero producido por gramo de compuesto óxido sólido halurado o compuesto óxido sólido tratado cargado por hora (g/g/hr).

Descripción del Resultado

Se describen más adelante ejemplos específicos de esta invención. Los resultados de estos ensayos de polimerización se listan en la Tabla 1.

*Ejemplo 1**1-A Control - Alúmina Clorurada*

Se calcinó una alúmina Ketjen grado B en aire seco a 600°C durante tres horas. Una muestra de este material que pesaba 9,3 gramos se calentó a 600°C bajo nitrógeno seco y se mantuvo a esa temperatura durante tres horas. A continuación, se inyectaron 2,3 mililitros de tetracloruro de carbono en la corriente de nitrógeno bajo la alúmina, donde se vaporizó y arrastró a través de la capa de alúmina para producir una alúmina clorurada. Después de que se hubo evaporado todo el tetracloruro de carbono, la alúmina clorurada se enfrió a temperatura ambiente bajo nitrógeno, y luego se almacenó en un recipiente de vidrio estanco al aire hasta que se empleó para un ensayo de polimerización. Cuando fue cargada en el reactor con un compuesto organometálico y TEA, se encontró que dio lugar a una actividad de 1066 gramos de polímero por gramo de alúmina clorurada por hora. El polímero tuvo un MI de 0,17 g/10 min, un HLMI de 2,8 g/10 min, y un ratio HLMI/MI de 16,5, reflejando la distribución estrecha de peso molecular que es típica del polímero producido con metalloceno.

1-B Control - Alúmina Conteniendo Zirconio Clorurada

Se calcinó una alúmina Ketjen grado B en aire seco a 600°C durante tres horas. Una muestra de este material que pesaba 19,7 gramos se impregnó con una solución que contenía 9,0 mililitros de tetrabutoóxido de zirconio al 80% en butanol (1,049 g/ml) y 31 mililitros de heptano seco para producir una alúmina conteniendo zirconio. Se eliminó el exceso de disolvente por evaporación bajo un flujo de nitrógeno seco a unos 80°C. Luego, la alúmina conteniendo zirconio se calcinó a 500°C bajo nitrógeno, y durante este proceso, se inyectaron 3,0 mililitros de tetracloruro de carbono en la corriente de nitrógeno bajo la alúmina para producir una alúmina conteniendo zirconio clorurada. Después de que todo el tetracloruro de carbono se hubo evaporado y arrastrado a través de la capa de alúmina conteniendo zirconio a 500°C, la alúmina clorurada conteniendo zirconio se almacenó bajo nitrógeno.

La alúmina clorurada conteniendo zirconio fue luego ensayada para actividad de polimerización con trietilaluminio, pero en la ausencia de un compuesto organometálico. Dio lugar a 862 gramos de polímero por gramo de alúmina conteniendo zirconio clorurada por hora, lo que demostraba la actividad inherente del propio compuesto óxido sólido. El polímero tuvo un MI de cero y un HLMI de cero, indicando el extremadamente alto peso molecular obtenido de estos catalizadores de zirconio.

1-C Inventiva - Alúmina Conteniendo Zirconio Clorurada

La misma alúmina conteniendo zirconio clorurada del Ejemplo 1-B fue ensayada de nuevo para actividad de polimerización pero en presencia de un compuesto organometálico, como se ha indicado en el procedimiento descrito previamente. Produjo 1484 gramos de polímero por gramo de alúmina conteniendo zirconio clorurada por hora, indicando la contribución adicional del compuesto organometálico. Así, la alúmina conteniendo zirconio clorurada exhibió una actividad comparable a la de la alúmina clorurada de control del Ejemplo 1-A. Sin embargo, el polímero fue muy

ES 2 252 091 T3

diferente. El polímero tuvo un MI de cero y un HLMI de cero, lo que indicaba la contribución del zirconio al alto peso molecular.

Ejemplo 2

2-A Control - Sílice Clorurada

Se calcinó una sílice Davison Grado 952 en aire seco a 600°C durante tres horas. Una muestra de este material que pesaba unos 10 gramos se calentó a 600°C bajo nitrógeno seco, luego se inyectaron 2,3 mililitros de tetracloruro de carbono en la corriente de nitrógeno bajo la sílice (como en el Ejemplo 1), donde se vaporizó y arrastró a través de la capa de sílice para producir una sílice clorurada. Después de que se hubo evaporado todo el tetracloruro de carbono, la sílice clorurada se enfrió a temperatura ambiente bajo nitrógeno, y luego se almacenó en un recipiente de vidrio estanco al aire hasta que se empleó para un ensayo de polimerización. Cuando fue cargada en el reactor con un compuesto organometálico y TEA, se encontró que no produjo polímero.

2-B Inventiva - Sílice Conteniendo Zirconio Clorurada

Una muestra de sílice Davison Grado 952 que pesaba 50 gramos se impregnó con 75 mililitros de una solución al 80% de butóxido de zirconio en butanol para producir una sílice conteniendo zirconio. Luego, se añadieron otros 50 mililitros de una solución de 25 mililitros de agua y 25 mililitros de propanol para hidrolizar el butóxido de zirconio. La mezcla se secó al vacío durante 16 horas a 120°C. Una muestra de la sílice conteniendo zirconio que pesaba 15,90 gramos se calentó a 600°C en nitrógeno seco durante 2 horas. A continuación, se inyectaron 1,0 mililitros de tetracloruro de carbono en la corriente de nitrógeno para clorurar la sílice conteniendo zirconio para producir una sílice conteniendo zirconio clorurada. Una vez que sustancialmente todo el tetracloruro de carbono se había evaporado, la sílice conteniendo zirconio clorurada se almacenó bajo nitrógeno seco.

La sílice conteniendo zirconio clorurada se ensayó entonces para actividad de polimerización con trietilaluminio y un compuesto organometálico como se ha descrito previamente. Dio lugar a 123 gramos de polímero por gramo de sílice conteniendo zirconio clorurada por hora. Aunque este número es bajo, es una mejora considerable sobre la ejecución de control de sílice clorurada en el Ejemplo 2-A, que no dio lugar a polímero alguno. Esto indica la capacidad de la sílice conteniendo zirconio clorurada para activar el compuesto organometálico. De nuevo, el polímero tuvo un MI de cero y un HLMI de cero, mostrando la contribución del zirconio.

2-C Inventiva - Sílice Conteniendo Zirconio Clorurada

La sílice conteniendo zirconio clorurada del Ejemplo 2-B fue ensayada de nuevo para actividad de polimerización con un compuesto organometálico y trietilaluminio, excepto que se añadió también 0,14 Mpa (20 psig) de hidrógeno al reactor para reducir el peso molecular del polímero producido. La ejecución produjo una actividad comparable, pero el peso molecular no se redujo lo suficiente como para dar lugar a un cambio importante. El polímero tuvo un MI siguió siendo cero, y el HLMI se incrementó solamente a 0,02. De nuevo, esto demuestra la contribución del zirconio.

2-D Inventiva - Sílice Conteniendo Zirconio Clorurada

La sílice conteniendo zirconio clorurada del Ejemplo 2-B fue ensayada de nuevo para actividad de polimerización con un compuesto organometálico y trietilaluminio, excepto que se añadió también 0,35 Mpa (50 psig) de hidrógeno al reactor para reducir más el peso molecular del polímero producido. La ejecución produjo otra vez una actividad comparable, y el peso molecular se redujo lo suficiente como para dar lugar a un MI de 0,14 y un HLMI de 8,94. Esto da una amplia distribución de peso molecular como indica el ratio HLMI/MI de 64,8, que es mucho más amplio que el del control organometálico en el Ejemplo 1-A. La amplia distribución de peso molecular es el resultado de las contribuciones del compuesto organometálico y la sílice conteniendo zirconio clorurada.

2-E Inventiva - Sílice Conteniendo Zirconio Clorurada

La sílice conteniendo zirconio clorurada del Ejemplo 2-B fue ensayada de nuevo para actividad de polimerización con un compuesto organometálico y trietilaluminio, añadiendo otra vez 0,35 Mpa (50 psig) de hidrógeno como en el Ejemplo 2-D. La ejecución produjo otra vez una actividad comparable, y el peso molecular se redujo lo suficiente como para dar lugar a un MI de 0,18 y un HLMI de 10,9. Esto da una amplia distribución de peso molecular como indica el ratio HLMI/MI de 59,6, que es mucho más amplio que el del control organometálico en el Ejemplo 1-A. De nuevo, la amplia distribución de peso molecular es el resultado de las contribuciones del compuesto organometálico y la sílice conteniendo zirconio clorurada.

Ejemplo 3

3-A Control - Alúmina Fluorurada

Se calcinó una alúmina Ketjen Grado B en aire seco a 600°C durante tres horas. Una muestra de la alúmina que pesaba 12,3 gramos se impregnó con 25 mililitros de una solución acuosa que contenía 1,25 gramos de bifluoruro de

amonio disuelto y secado en horno al vacío durante una noche a 120°C para producir una alúmina fluorurada. Luego se calentó a 600°C bajo nitrógeno seco y se mantuvo a esa temperatura durante tres horas. La alúmina fluorurada se enfrió luego a la temperatura ambiente bajo nitrógeno y se almacenó en un recipiente estanco al aire hasta su empleo en un ensayo de polimerización. Cuando se cargó en el reactor con un compuesto organometálico y TEA, se encontró

5 que dio lugar a una actividad de 1250 gramos de polímero por gramo de alúmina fluorurada por hora. El polímero tuvo un MI de 0,21 g/10 min, un HLMI de 3,48, y un ratio HLMI/MI de 16,6, reflejando la distribución estrecha de peso molecular que es típica del polímero producido con metalloceno.

3-B Control - Alúmina Conteniendo Zirconio Fluorurada

10 Se calcinó una alúmina Ketjen Grado B en aire seco a 600°C durante tres horas. Una muestra de la alúmina que pesaba 19,7 gramos se impregnó con una solución que contenía 9,0 mililitros de tetrabutóxido de zirconio al 80% en butanol (1,049 g/ml) y 31 mililitros de heptano seco para producir una alúmina conteniendo zirconio. Se eliminó el exceso de disolvente por evaporación bajo un flujo de nitrógeno seco a unos 80°C. Una muestra de la alúmina

15 conteniendo zirconio que pesaba 16,80 gramos se calcinó luego a 600°C bajo nitrógeno, y durante este proceso, se inyectaron 3,0 mililitros de perfluorohexano en la corriente de gas bajo la alúmina para producir una alúmina conteniendo zirconio fluorurada. Después de que sustancialmente todo el perfluorohexano se hubo evaporado y pasado a través de la capa de alúmina conteniendo zirconio a 600°C, la corriente de gas se cambió a aire seco durante 40 minutos. Finalmente, la alúmina fluorurada conteniendo zirconio se almacenó bajo nitrógeno.

20 La alúmina fluorurada conteniendo zirconio fue luego ensayada para actividad de polimerización con TEA, pero en la ausencia de un compuesto organometálico. Dio lugar a 35 gramos de polímero por gramo de alúmina conteniendo zirconio fluorurada por hora, lo que indicaba que la actividad de la alúmina conteniendo zirconio fluorurada es mucho menor que la actividad de la alúmina conteniendo zirconio fluorurada del Ejemplo 1-B. El polímero tuvo un MI de

25 cero y un HLMI de cero, indicando que la alúmina conteniendo zirconio fluorurada también producía polímeros de extremadamente alto peso molecular.

3-C Inventiva - Alúmina Conteniendo Zirconio Fluorurada

30 La alúmina conteniendo zirconio fluorurada del Ejemplo 3-B fue ensayada de nuevo para actividad de polimerización pero esta vez en presencia de un compuesto organometálico, como se ha indicado en el procedimiento de polimerización. Esta vez la alúmina conteniendo zirconio fluorurada produjo una actividad mucho mayor de 1382 gramos de polímero por gramo de alúmina conteniendo zirconio fluorurada por hora, indicando la capacidad de la alúmina conteniendo zirconio fluorurada para activar también el compuesto organometálico. El polímero tuvo un MI

35 de cero y un HLMI de 1,74, lo que es intermedio entre el compuesto organometálico del Ejemplo 3.A y la alúmina conteniendo zirconio del Ejemplo 3-B. Así, se obtuvo una más amplia distribución de peso molecular.

Ejemplo 4

4-A Inventiva - Alúmina Conteniendo Zirconio Fluorurada

40 Se impregnó una alúmina Ketjen Grado B (tamaño 100-200, sin calcinar) con una solución hecha de 20 mililitros de alcohol isopropilo y 24 mililitros de una solución de tetrabutóxido de zirconio al 80% en butanol (1,049 g/ml) para producir una alúmina conteniendo zirconio. La alúmina conteniendo zirconio se secó al vacío a 120°C durante una noche. 11,17 gramos de la alúmina conteniendo zirconio se calcinaron a 600°C al aire seco durante tres horas. Luego, se inyectaron 5,0 mililitros de perfluorohexano en el flujo de aire bajo la alúmina para fluorurar la alúmina

45 conteniendo zirconio para producir una alúmina conteniendo zirconio fluorurada. Después de que sustancialmente todo el perfluorohexano se hubo evaporado y pasado a través de la capa de alúmina conteniendo zirconio, la alúmina conteniendo zirconio se enfrió y se almacenó bajo nitrógeno seco.

50 La alúmina conteniendo zirconio fluorurada fue ensayada para actividad de polimerización con de un compuesto organometálico y trietilaluminio. Produjo una actividad de 924 gramos de polímero por gramo de alúmina conteniendo zirconio fluorurada por hora. El polímero tuvo un MI de 0,03 y un HLMI de 2,26, proporcionando un ratio HLMI/MI de 83,6, que es considerablemente mayor que el del control del puro compuesto organometálico en el

55 Ejemplo 3-A. La alúmina conteniendo zirconio fluorurada introduce un componente pequeño del polímero pero de extremadamente alto peso molecular, que supone el 4% de la distribución total de peso molecular del polímero en este ejemplo.

4-B Inventiva - Alúmina Conteniendo Zirconio Fluorurada

60 Para reducir más el peso molecular del polímero obtenido, la alúmina conteniendo zirconio fluorurada del Ejemplo 4-A fue de nuevo ensayada para actividad de polimerización con un compuesto organometálico y trietilaluminio, excepto que la presión de etileno se redujo desde los usuales 3,89 Mpa a 3,10 Mpa (550 psig a 450 psig), también se añadió 25 mililitros de 1-hexeno para hacer un copolímero etileno-hexeno. Bajo estas condiciones, la alúmina conteniendo zirconio fluorurada produjo 523 gramos de polímero por gramo de alúmina conteniendo zirconio fluorurada

65 por hora. La actividad es más baja cuando se compara con el Ejemplo 4-A debido a la baja concentración de etileno usada. Se encontró que el polímero tenía un MI de 0,30 y un HLMI de 6,38 dando un ratio HLMI/MI de 21,1. de nuevo, el alto ratio indica una más amplia distribución de peso molecular que la obtenida del compuesto organometá-

ES 2 252 091 T3

lico en el Ejemplo 3-A debido a la contribución adicional de la alúmina conteniendo zirconio fluorurada. La alúmina conteniendo zirconio fluorurada introduce un componente pequeño del polímero pero de extremadamente alto peso molecular, que supone el 7% de la distribución total de peso molecular del polímero en este ejemplo.

5 Mientras esta invención ha sido descrita en detalle con fines ilustrativos, no se pretende que esté por ello limitada sino que se pretende abarcar todas las realizaciones de la misma dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

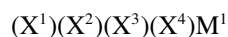
60

65

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir una composición catalizadora, comprendiendo dicho proceso la puesta en contacto de un compuesto organometálico, un compuesto organoaluminio, y un compuesto óxido sólido tratado para producir dicha composición catalizadora

en donde dicho compuesto organometálico tiene la siguiente fórmula general:



en donde M^1 es titanio, zirconio, y hafnio;

en donde (X^1) es independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido, o un fluorenilo sustituido;

en donde cada sustituyente en dicho ciclopentadienilo sustituido, dicho indenilo sustituido, o dicho fluorenilo sustituido de (X^1) es un grupo alifático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo sililo, un grupo alquil haluro, un haluro, un grupo organometálico, un grupo fósforo, un grupo nitrógeno, un grupo boro, o un grupo germanio;

en donde al menos un sustituyente de (X^1) puede ser un grupo puente que conecta (X^1) y (X^2) ;

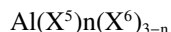
en donde (X^3) y (X^4) son independientemente un haluro, un grupo alifático, un grupo alifático sustituido, un grupo cíclico, un grupo cíclico sustituido, una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático sustituido y un grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico sustituido, una combinación de un grupo alifático sustituido y un grupo cíclico sustituido, un grupo amido, un grupo amido sustituido, un grupo fosfido, un grupo fosfido sustituido, un grupo alquiloóxido, un grupo alquiloóxido sustituido, un grupo ariloóxido, un grupo ariloóxido sustituido, un grupo organometálico, o un grupo organometálico sustituido;

en donde (X^2) es un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido, un fluorenilo sustituido, un haluro, un grupo alifático, un grupo alifático sustituido, un grupo cíclico, un grupo cíclico sustituido, una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico, una(s) combinación(es) de un grupo alifático sustituido y un grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico sustituido, una combinación de un grupo alifático sustituido y un grupo cíclico sustituido, un grupo amido, un grupo amido sustituido, un grupo fosfido, un grupo fosfido sustituido, un grupo alquiloóxido, un grupo alquiloóxido sustituido, un grupo ariloóxido, un grupo ariloóxido sustituido, un grupo organometálico, o un grupo organometálico sustituido;

en donde cada sustituyente de (X^2) es un grupo alifático, un grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico, un grupo sililo, un grupo alquil haluro, un haluro, un grupo organometálico, un grupo fósforo, un grupo nitrógeno, un grupo boro, o un grupo germanio;

en donde al menos un sustituyente de (X^2) puede ser un grupo puente que conecta (X^1) y (X^2) ;

en donde dicho compuesto organoaluminio tiene la siguiente fórmula general:



en donde (X^5) es un hidrocarbilo que tiene desde 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; en donde (X^6) es un haluro, un hidruro o un alcoxido; y

en donde “n” es un número desde 1 a 3 inclusive;

en donde dicho compuesto óxido sólido tratado comprende al menos un halógeno, zirconio, y un compuesto óxido sólido;

en donde dicho halógeno es al menos uno de cloro, bromo o flúor;

en donde el compuesto óxido sólido es alúmina, un fosfato de aluminio, un silicato de aluminio, o una mezcla de cualesquiera dos o más de dichos compuestos de óxidos sólidos;

y en donde dicho proceso se desarrolla en la ausencia de aluminóxanos.

2. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 1, en donde dicho compuesto óxido sólido tratado es puesto en contacto con al menos un metal adicional.

ES 2 252 091 T3

3. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 2, en donde dicho al menos un metal adicional es zinc, plata, cobre, antimonio, galio, estaño, níquel, tungsteno, o una mezcla de cualesquiera dos o más de dichos metales.

5 4. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 1, en donde la composición catalizadora así producida tiene una actividad mayor que 500 bajo condiciones de polimerización en pasta, usando isobutano como un diluyente, con una temperatura de polimerización de 90°C, y una presión de etileno de 3,89 Mpa (550 psig).

10 5. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 4, en donde dicha composición catalizadora tiene una actividad mayor que 1000 bajo condiciones de polimerización en pasta, usando isobutano como un diluyente, con una temperatura de polimerización de 90°C, y una presión de etileno de 3,89 Mpa (550 psig).

15 6. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 1, en donde un ratio de peso de dicho compuesto organoaluminio a dicho compuesto óxido sólido tratado en dicha composición catalizadora abarca desde alrededor de 3:1 a alrededor de 1:100.

7. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 6, en donde dicho ratio de peso de dicho compuesto organoaluminio a dicho compuesto óxido sólido tratado en dicha composición catalizadora abarca desde alrededor de 1:1 a alrededor de 1:50.

20 8. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 1, en donde el ratio de peso de dicho compuesto óxido sólido tratado a dicho compuesto organometálico en dicha composición catalizadora abarca desde alrededor de 1000:1 a alrededor de 10:1.

25 9. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 8, en donde dicho ratio de peso de dicho compuesto óxido sólido tratado a dicho compuesto organometálico en dicha composición catalizadora abarca desde alrededor de 250:1 a alrededor de 20:1.

30 10. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 1, en donde dicho compuesto óxido sólido tratado comprende alúmina, 1 a 10% en peso de zirconio por gramo de dicho compuesto óxido sólido tratado antes de la calcinación, desde 4 a 20% en peso de fluoruro en base al peso de dicho compuesto óxido sólido tratado antes de la calcinación, y es calcinado durante 3 a 20 horas a una temperatura desde 350 a 600°C.

11. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 1, que incluye las etapas de:

35 (1) poner en contacto alúmina con una solución que contiene tetraalcoxido de zirconio ($Zr(OR)_4$), en donde R es un radical alifático que contiene de uno a doce carbonos, para producir una alúmina que contiene zirconio que tiene de 1 a 10 por ciento en peso de zirconio respecto al peso de la alúmina que contiene zirconio antes de la calcinación;

40 (2) calcinar la alúmina que contiene zirconio a una temperatura dentro de un rango de 350 a 600°C durante 3 a 20 horas para producir una composición calcinada;

45 (3) poner en contacto la composición calcinada con tetracloruro de carbono en una cantidad igual a 0,05 a 1 veces el peso de la alúmina antes de la calcinación durante 10 minutos a 30 minutos para producir una alúmina clorurada que contiene zirconio;

(4) combinar la alúmina clorurada que contiene zirconio y dicloruro de zirconio bis(n-butilciclopentadienilo) a una temperatura dentro de un rango de 15°C a 80°C durante cerca de 1 minuto a 1 hora para producir una mezcla; y

50 (5) combinar la mezcla y trietilaluminio para producir dicha composición catalizadora.

55 12. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 11, en el que dicho proceso consiste esencialmente de las etapas (1), (2), (3), (4), y (5).

13. Una composición catalizadora sustancialmente libre de aluminóxanos que comprende el producto de contactar un compuesto organometálico, un compuesto organoaluminio, y compuesto óxido sólido tratado; en donde dicho compuesto óxido sólido tratado comprende al menos un halógeno, zirconio, y un compuesto óxido sólido; en donde dicho halógeno es cloro, bromo, o flúor; y en donde el compuesto óxido sólido es alúmina, fosfato de aluminio, silicato de aluminio, o una mezcla de dos o más cualesquiera de dichos compuestos óxidos sólidos.

65 14. Un proceso de polimerización que comprende poner en contacto al menos un monómero y una composición catalizadora de acuerdo a la reivindicación 13, o una composición catalizadora cuando ha sido producida por un proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1-12, bajo condiciones de polimerización para producir un polímero.

15. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 14, en donde dichas condiciones de polimerización comprenden condiciones de polimerización de pasta.

16. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 15, en donde dicha puesta en contacto es llevada a cabo en una zona de reacción en circuito cerrado.

17. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 16, en donde dicha puesta en contacto es llevada a cabo en la presencia de un diluyente que comprende isobutano.

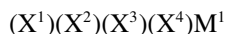
18. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 14, en donde al menos un monómero es etileno.

19. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 14, en donde al menos un monómero comprende etileno y una 1-olefina alifática que tiene 3 a 20 átomos de carbono por molécula.

20. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 14, que además comprende la formación de un artículo a partir del polímero.

21. Un proceso para producir una composición catalizadora, comprendiendo dicho proceso la puesta en contacto de un compuesto organometálico, un compuesto organoaluminio, y un compuesto óxido sólido tratado para producir dicha composición catalizadora

en donde dicho compuesto organometálico tiene la siguiente fórmula general:



en donde M^1 es titanio, zirconio, o hafnio;

en donde (X^1) es independientemente un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido, o un fluorenilo sustituido;

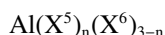
en donde cada sustituyente en dicho ciclopentadienilo sustituido, dicho indenilo sustituido, o dicho fluorenilo sustituido de (X^1) es un grupo alifático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo sililo, un grupo alquil haluro, un haluro, un grupo organometálico, un grupo fósforo, un grupo nitrógeno, un grupo boro, o un grupo germanio;

en donde al menos un sustituyente de (X^1) puede ser un grupo puente que conecta (X^1) y (X^2) ; en donde (X^3) y (X^4) son independientemente un haluro, un grupo alifático, un grupo alifático sustituido, un grupo cíclico, un grupo cíclico sustituido, una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático sustituido y un grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico sustituido, una combinación de un grupo alifático sustituido y un grupo cíclico sustituido, un grupo amido, un grupo amido sustituido, un grupo fosfido, un grupo fosfido sustituido, un grupo alquilo, un grupo alquilo sustituido, un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, un grupo organometálico, o un grupo organometálico sustituido;

en donde (X^2) es un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido, un fluorenilo sustituido, un haluro, un grupo alifático, un grupo alifático sustituido, un grupo cíclico, un grupo cíclico sustituido, una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático sustituido y un grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico sustituido, una combinación de un grupo alifático sustituido y un grupo cíclico sustituido, un grupo amido, un grupo amido sustituido, un grupo fosfido, un grupo fosfido sustituido, un grupo alquilo, un grupo alquilo sustituido, un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, un grupo organometálico, o un grupo organometálico sustituido;

en donde cada sustituyente de (X^2) es un grupo alifático, un grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico, un grupo sililo, un grupo alquil haluro, un haluro, un grupo organometálico, un grupo fósforo, un grupo nitrógeno, un grupo boro, o un grupo germanio;

en donde al menos un sustituyente de (X^2) puede ser un grupo puente que conecta (X^1) y (X^2) ; en donde dicho compuesto organoaluminio tiene la siguiente fórmula general:



en donde (X^5) es un hidrocarbilo que tiene desde 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; en donde (X^6) es un haluro, un hidruro o un alcóxido; y

en donde "n" es un número desde 1 a 3 inclusive;

en donde dicho compuesto óxido sólido tratado comprende al menos un halógeno, zirconio, y un compuesto óxido sólido;

en donde dicho halógeno es al menos uno de cloro, bromo o flúor;

ES 2 252 091 T3

en donde el compuesto óxido sólido es alúmina, un fosfato de aluminio, un silicato de aluminio, o una mezcla de cualesquiera dos o más de dichos compuestos óxidos sólidos;

y en donde la composición catalizadora tiene actividad catalítica en la ausencia de aluminosilicatos.

5

22. Una composición catalizadora que comprende el producto de contactar un compuesto organometálico, un compuesto organoaluminio, y compuesto óxido sólido tratado;

10

en donde dicho compuesto óxido sólido tratado comprende al menos un halógeno, zirconio, y un compuesto óxido sólido; en donde dicho halógeno es cloro, bromo, o flúor;

en donde el compuesto óxido sólido es alúmina, fosfato de aluminio, silicato de aluminio, o una mezcla de dos o más cualesquiera de dichos compuestos óxidos sólidos; y

15

en donde la composición catalizadora tiene actividad catalítica en la ausencia de aluminosilicatos.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65