

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 009**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 4/02 (2006.01)

C08F 4/642 (2006.01)

C08F 4/69 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.11.2004 E 04810282 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **18.07.2007 EP 1807456**

54 Título: **Catalizadores de combinación de organocromo/metaloceno para producir resinas bimodales**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.02.2013

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
(100.0%)
10001 Six Pines Drive
The Woodlands, TX 77387, US**

72 Inventor/es:

**MCDANIEL, MAX P.;
BENHAM, ELIZABETH A.;
JENSEN, MICHAEL D.;
COLLINS, KATHY S.;
MARTIN, JOEL L. y
HAWLEY, GIL R.**

74 Agente/Representante:

URÍZAR ANASAGASTI, José Antonio

ES 2 395 009 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

Catalizadores de combinación de organocromo/metáloceno para producir resinas bimodales

Campo técnico de la invención

5 [0001] Esta invención se refiere al campo de composiciones organometálicas, composiciones catalíticas para polimerización de olefinas, métodos para la polimerización y copolimerización de olefinas usando una composición catalítica, y poliolefinas.

Antecedentes de la invención

10 [0002] Existe una investigación constante para desarrollar nuevos catalizadores de polimerización de olefinas, procesos de activación de catalizadores, y métodos de fabricación y de utilización de catalizadores, que proporcionen actividades catalíticas mejoradas y materiales poliméricos diseñados a medida para usos finales específicos. Las mono-1-olefinas (α -olefinas), incluyendo etileno, pueden polimerizarse con composiciones catalíticas que emplean titanio, zirconio, vanadio, cromo u otros metales, impregnados en un diversidad de materiales de soporte, a menudo en presencia de co-catalizadores. Estas composiciones catalíticas pueden ser
15 útiles tanto para la homopolimerización de etileno, como para la copolimerización de etileno con comonómeros tales como propileno, 1-buteno, 1-hexeno u otras α -olefinas superiores.

[0003] Los sistemas catalíticos que comprenden compuestos de metaloceno han sido prometedores en el diseño a medida de propiedades del polímero. Los sistemas catalíticos que comprenden compuestos de organocromo pueden usarse también para modificar las propiedades del polímero. Por consiguiente, un proceso que emplee catalizadores tanto de metaloceno como de organocromo proporcionaría un control excepcional sobre las
20 propiedades del polímero durante la fabricación. Sin embargo, no hay un solo soporte capaz de activar ambos tipos de catalizador. De esta manera, sigue habiendo desafíos significativos en el desarrollo de catalizadores que puedan proporcionar polímeros hechos a medida con un conjunto específico de propiedades deseadas.

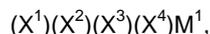
[0004] El documento WO01/44309 revela composiciones catalíticas para polimerizar al menos un monómero para producir un polímero, en donde dicha composición catalítica comprende un compuesto organometálico puesto en
25 contacto posteriormente, un compuesto de organoaluminio puesto en contacto posteriormente y un compuesto de óxido sólido tratado puesto en contacto posteriormente que, preferentemente, contiene óxido de cromo.

Resumen de la invención

[0005] La invención proporciona una composición catalítica según la reivindicación 1, un método de para preparar una composición catalítica según la reivindicación 15, y un método de para polimerizar olefinas según la
30 reivindicación 16. En el transcurso del examen de los catalizadores de polimerización, se descubrió que un sistema catalítico que comprendía metalocenos y compuestos de organocromo proporcionaba poliolefinas con distribuciones de peso molecular muy amplias.

[0006] Las composiciones catalíticas según la presente invención comprenden el producto de contacto de al menos un compuesto de metaloceno, al menos un compuesto de organocromo, al menos un óxido sólido calcinado tratado
35 químicamente, y al menos un compuesto de organoaluminio, en las que:

a) el compuesto de metaloceno tiene la siguiente fórmula:



en la que M^1 es titanio, zirconio o hafnio;

40 en la que (X^1) es un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido o un fluorenilo sustituido;

en la que los sustituyentes en (X^1) son grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y cíclicos, grupos sililo, grupos haluro de alquilo, haluros, grupos organometálicos, grupos fósforo, grupos nitrógeno, grupos silicio, grupos boro, grupos germanio o hidrógeno;

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

45 en la que (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,
50 un grupo fosfido, un grupo fosfido sustituido, un grupo alquilóxido, un grupo alquilóxido sustituido, un grupo arilóxido, un grupo arilóxido sustituido, un grupo organometálico o un grupo organometálico sustituido;

en la que (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 alquilóxido, un grupo alquilóxido sustituido, un grupo arilóxido, un grupo arilóxido sustituido, un grupo organometálico o un grupo organometálico sustituido;

en la que los sustituyentes en (X^2) son grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos, grupos sililo, grupos haluro de alquilo, haluros, grupos organometálicos, grupos fósforo, grupos nitrógeno, grupos fosfido, grupos boro, grupos germanio o hidrógeno; y

10 en la que al menos un sustituyente en (X^2) puede ser un grupo de enlace que conecta (X^1) y (X^2);

b) el organocromo es un compuesto que tiene la siguiente fórmula:

i) CrR_n ,

en la que R es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y en la que n es un número entero de 2 a 4 inclusive; o

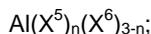
15 ii) $Cr(\eta_6-C_6R'_6)_2$,

en la que R' independientemente es hidrógeno o un radical alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; y

c) el óxido sólido tratado químicamente comprende el producto de contacto calcinado de al menos un compuesto de óxido sólido con al menos un compuesto de fuente de anión aceptor de electrones, en el que el anión aceptor de electrones se selecciona entre fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluorofosfato, fluorosulfato o cualquier combinación de los mismos; y

en la que la composición catalítica no contiene aluminosanos, organoboros y compuesto iónicos ionizantes.

[0007] Los compuestos de organoaluminio empleados en la presente invención tienen la siguiente fórmula:



25 en la que (X^5) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; (X^6) es un alcóxido o arilóxido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un haluro o un hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive.

[0008] Un óxido sólido tratado químicamente según la presente invención comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones. Los óxidos sólidos incluyen, aunque sin limitación, sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolitungstos, titanía, zirconia, magnesia, boria, óxido de cinc, cualquier óxido mixto de los mismos o cualquier mezcla de los mismos. Los aniones aceptores de electrones son seleccionados de fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluorofosfato, fluorosulfato o cualquier combinación de los mismos.

[0009] En otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido tratado químicamente puede seleccionarse de alúmina fluorurada, alúmina clorurada, alúmina bromurada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorurada, sílice-alúmina clorurada, sílice-alúmina bromurada, sílice-alúmina sulfata, sílice-zirconia fluorurada, sílice-zirconia clorada, sílice-zirconia bromurada, sílice-zirconia sulfatada o cualquier combinación de los mismos. Adicionalmente, el óxido sólido tratado químicamente puede incluir un metal o ión metálico seleccionado de cinc, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno o cualquier combinación de los mismos.

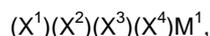
[0010] En otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición catalítica que comprende el producto de contacto de un compuesto de metaloceno, un compuesto de organocromo, al menos un óxido sólido tratado químicamente, y al menos un compuesto de organoaluminio y que comprende adicionalmente un co-catalizador opcional. Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se cree que el co-catalizador funciona, entre otras cosas, como un barredor para retirar las trazas de agua y oxígeno de la composición catalítica. Pueden usarse diversos co-catalizadores diferentes en esta composición catalítica incluyendo, aunque sin limitación no limitado a, compuestos de organoaluminio, compuestos de organocinc, materiales arcillosos o cualquier combinación de los mismos. De esta manera, un compuesto de organoaluminio adicional es un co-catalizador opcional y puede ser igual o diferente que el al menos un compuesto de organoaluminio de la composición catalítica.

[0011] En otro aspecto más de la presente invención, se proporciona un método para fabricar una composición catalítica que comprende poner en contacto al menos un compuesto de metaloceno, al menos un compuesto de organocromo, al menos un óxido sólido calcinado tratado químicamente y al menos un compuesto de organoaluminio. Aún, en otro aspecto de esta invención, se proporciona un método de polimerización de olefinas que comprende poner en contacto al menos un monómero de olefina con una composición catalítica en condiciones de polimerización. La composición catalítica comprende el producto de contacto de un compuesto de metaloceno, un compuesto de organocromo, al menos un óxido sólido tratado químicamente y al menos un compuesto de

organoaluminio.

[0012] De acuerdo con la presente invención, el al menos un compuesto de metalloceno, el al menos un compuesto de organocromo, el al menos un óxido sólido tratado químicamente y el al menos un compuesto de organoaluminio son como sigue:

5 [0013] El compuesto de metalloceno tiene la siguiente fórmula:



en la que M^1 es titanio, zirconio o hafnio;

en la que (X^1) es un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido o un fluorenilo sustituido;

10 en la que los sustituyentes en (X^1) son grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y cíclicos, grupos sililo, grupos haluro de alquilo, haluros, grupos organometálicos, grupos fósforo, grupos nitrógeno, grupos silicio, grupos boro, grupos germanio o hidrógeno;

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

15 en la que (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 alquilóxido, un grupo alquilóxido sustituido, un grupo arilóxido, un grupo arilóxido sustituido, un grupo organometálico o un grupo organometálico sustituido;

20 en la que (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 alquilóxido, un grupo alquilóxido sustituido, un grupo arilóxido, un grupo arilóxido sustituido, un grupo organometálico o un grupo organometálico sustituido;

25 en la que los sustituyentes en (X^2) son grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos, grupos sililo, grupos haluro de alquilo, haluros, grupos organometálicos, grupos fósforo, grupos nitrógeno, grupos fosfido, grupos boro, grupos germanio o hidrógeno; y

30 en la que al menos un sustituyente en (X^2) puede ser un grupo de enlace que conecta (X^1) y (X^2) ;

[0014] El compuesto de organocromo es un compuesto que tiene la siguiente fórmula:



en la que R es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 carbonos; y

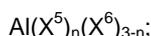
en la que n es un número entero de 2 a 4 inclusive; o



en la que R' independientemente es hidrógeno o un radical alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

[0015] El óxido sólido tratado químicamente comprende el producto de contacto calcinado de al menos un compuesto de óxido sólido con al menos un compuesto de fuente de anión aceptor de electrones, en el que el anión aceptor de electrones se selecciona de fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluorofosfato, fluorosulfato o cualquier combinación de los mismos.

40 [0016] El compuesto de organoaluminio tiene la siguiente fórmula:



en la que (X^5) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a unos 20 átomos de carbono; (X^6) se selecciona entre alcóxido o arilóxido que tiene de 1 a unos 20 átomos de carbono, haluro o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive.

45 [0017] Esta invención abarca también poner en contacto previamente algunos o todos los componentes del catalizador y, opcionalmente, pretratar algunos o todos estos componentes con un compuesto de olefina, antes de iniciar la reacción de polimerización.

[0018] La presente invención comprende adicionalmente métodos para polimerizar olefinas que comprenden poner en contacto al menos un monómero de olefina y la composición catalítica en condiciones de polimerización para producir el polímero.

5 [0019] Esta invención abarca también un artículo que comprende el polímero producido con la composición catalítica de esta invención.

[0020] Estas y otras características, aspectos, realizaciones y ventajas de la presente invención resultarán evidentes después de una revisión de la siguiente descripción detallada de las características reveladas.

Breve descripción de los dibujos

10 [0021] La Figura 1 representa una comparación de polidispersidades de poliolefina obtenidas usando un catalizador de dicloruro de bis-(*n*-butilciclopentadienil)zirconio, un catalizador de biscumeno cromo y una combinación de catalizador de dicloruro de bis-(*n*-butilciclopentadienil)zirconio/biscumeno cromo. La Figura 2 representa una comparación de polidispersidades de poliolefina obtenidas usando un catalizador de dicloruro de dicloruro de bis-(*n*-butilciclopentadienil)zirconio, un catalizador de cromoceno y una combinación de catalizador dicloruro/ de bis-(*n*-butilciclopentadienil)zirconio/cromoceno.

Descripción detallada de la invención

15 [0022] La presente invención proporciona nuevas composiciones catalíticas, métodos de preparación de composiciones catalíticas, métodos para usar las composiciones catalíticas para polimerizar olefinas, y poliolefinas. En un aspecto, esta invención abarca un sistema catalítico de metaloceno-organocromo que proporciona poliolefinas caracterizadas por distribuciones de peso molecular muy amplias. La composición catalítica comprende el producto
20 de contacto de al menos un compuesto de metaloceno, al menos un compuesto de organocromo, al menos un óxido sólido tratado químicamente y al menos un compuesto de organoaluminio. Adicionalmente, esta invención abarca una composición de materia, una composición catalítica para polimerizar olefinas, un método de preparación de una composición catalítica, un método de uso de una composición catalítica, nuevos polímeros y copolímeros de etileno.

Definiciones

25 [0023] Para definir más claramente los términos aquí usados, se proporcionan las siguientes definiciones. Hasta el punto de que cualquier definición o uso proporcionado por cualquier documento incorporado aquí por referencia entre en conflicto con la definición o uso aquí proporcionado, la definición o uso aquí proporcionado es la que controla.

30 [0024] El término "polímero" se usa aquí con el significado de homopolímeros que comprenden etileno y copolímeros de etileno y otro comonómero olefínico. De esta manera, la expresión "un polímero de etileno" se usa aquí para referirse tanto a homopolímeros como a copolímeros de etileno y un comonómero olefínico. El polímero también se usa aquí con el significado de homopolímeros y copolímeros de cualquier otro monómero polimerizable desvelado revelado aquí.

35 [0025] El término "co-catalizador" generalmente se usa aquí para referirse a los compuestos de organoaluminio que pueden constituir un componente de la composición catalítica, aunque también se refiere a los componentes opcionales de la composición catalítica incluyendo, aunque sin limitación, aluminóxanos, compuestos de organoboro, compuestos de organocinc o compuestos iónicos ionizantes, como se revela aquí. El término co-catalizador puede usarse independientemente de la función real del compuesto o cualquier mecanismo químico mediante el cual el compuesto pueda operar. En un aspecto, el término co-catalizador se usa para distinguir el
40 componente de la composición catalítica de los compuestos de metaloceno y organocromo.

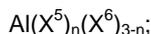
[0026] El término mezcla "puesta en contacto previamente" se usa aquí para describir una primera mezcla de componentes del catalizador que se ponen en contacto durante un primer periodo de tiempo antes de que la primera mezcla se use para formar una segunda mezcla o mezcla "puesta en contacto posteriormente" de componentes del catalizador que se ponen en contacto durante un segundo periodo de tiempo. Normalmente, la mezcla puesta en
45 contacto previamente describe una mezcla de compuesto de metaloceno, compuesto de organocromo y óxido sólido tratado químicamente, antes de que esta mezcla se ponga en contacto con el compuesto de organoaluminio y el monómero de olefina. De esta manera "puesto en contacto previamente" describe componentes que se usan para ponerlos en contacto entre sí, pero antes de poner en contacto los componentes en la segunda mezcla puesta en contacto posteriormente. Por consiguiente, esta invención puede distinguir ocasionalmente entre un componente
50 usado para preparar la mezcla puesta en contacto previamente y ese componente después de que la mezcla se haya preparado. Por ejemplo, de acuerdo con esta descripción, es posible que el compuesto de organoaluminio puesto en contacto previamente, una vez puesto en contacto con el metaloceno y el monómero de olefina, haya reaccionado para formar, al menos, un compuesto químico, formulación o estructura diferente del compuesto de organoaluminio distinto usado para preparar la mezcla puesta en contacto previamente. En este caso, el compuesto o componente de organoaluminio puesto en contacto previamente se describe como que comprende un compuesto
55 de organoaluminio que se usó para preparar la mezcla puesta en contacto previamente.

- [0027] Análogamente, el término mezcla "puesta en contacto posteriormente" se usa aquí para describir una segunda mezcla de componentes del catalizador que se ponen en contacto durante un segundo periodo de tiempo, y un constituyente de la cual es la primera mezcla o mezcla "puesta en contacto previamente" de componentes del catalizador que se pusieron en contacto durante un primer periodo de tiempo. Normalmente, el término mezcla "puesta en contacto posteriormente" se usa aquí para describir la mezcla de compuesto de metalloceno, compuesto de organocromo, monómero de olefina, compuesto de organoaluminio y óxido sólido tratado químicamente, formada a partir de la puesta en contacto de la mezcla puesta en contacto previamente de una porción de estos componentes con cualquier componente adicional añadido para constituir la mezcla puesta en contacto posteriormente. Generalmente, el componente adicional añadido para constituir la mezcla puesta en contacto posteriormente es el óxido sólido tratado químicamente y, opcionalmente, puede incluir un compuesto de organoaluminio, el mismo o diferente del compuesto de organoaluminio usado para preparar la mezcla puesta en contacto previamente, como se describe aquí. Por consiguiente, esa invención puede distinguir ocasionalmente también entre un componente usado para preparar la mezcla puesta en contacto posteriormente y ese componente después de que la mezcla se haya preparado.
- [0028] El término metalloceno describe un compuesto que comprende dos ligandos de tipo η^5 -cicloalcadienilo en la molécula. De esta manera, los metallocenos de esta invención son compuestos de ligando de tipo bis(η^5 -cicloalcadienilo), en los que las porciones η^5 -cicloalcadienilo incluyen ligandos de ciclopentadienilo, ligandos de indenilo, ligandos de fluorenilo y similares, incluyendo derivados o análogos parcialmente saturados o sustituidos de cualquiera de estos. Los sustituyentes posibles en estos ligandos incluyen hidrógeno, por lo que la descripción de "derivados sustituidos de los mismos" en esta invención comprende ligandos parcialmente saturados tales como tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo sustituido parcialmente saturado o fluorenilo sustituido parcialmente saturado. En algunos contextos, el metalloceno se denomina simplemente "catalizador", de la misma manera que el término "co-catalizador" se usa aquí para referirse al compuesto de organoaluminio.
- [0029] Las expresiones "composición catalítica", "mezcla catalítica" y similares no dependen del producto real de la reacción de los componentes de las mezclas, la naturaleza del sitio catalítico activo o el destino del co-catalizador de aluminio, el compuesto de metalloceno, el compuesto de organocromo, cualquier monómero de olefina usado para preparar una mezcla puesta en contacto previamente o el óxido sólido tratado químicamente después de combinar estos componentes. Por lo tanto, los términos composición catalítica, mezcla catalítica y similares pueden incluir tanto composiciones heterogéneas como composiciones homogéneas.
- [0030] El término "hidrocarbilo" se usa para especificar un grupo radical hidrocarburo que incluye, aunque no se limita a, arilo, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, alquinilo, aralquilo, aralquenilo o aralquinilo, e incluye todos los derivados sustituidos, no sustituidos, ramificados, lineales, sustituidos con heteroátomo de los mismos.
- [0031] Las expresiones "óxido sólido tratado químicamente", "soporte activador de óxido sólido", "soporte activador ácido", "soporte activador", "compuesto de óxido sólido tratado" o simplemente "activador", se usan aquí para indicar un óxido sólido, inorgánico de porosidad relativamente alta, que presenta comportamiento de ácido de Lewis o ácido de Bronsted, y que se ha tratado con un componente aceptor de electrones, normalmente un anión, y que está calcinado. El componente aceptor de electrones normalmente es un compuesto de fuente de anión aceptor de electrones. De esta manera, el compuesto de óxido sólido tratado químicamente comprende el producto de contacto calcinado de al menos un compuesto de óxido sólido con al menos un compuesto de fuente de anión aceptor de electrones. Normalmente, el óxido sólido tratado químicamente comprende al menos un compuesto de óxido sólido ácido ionizante. Los términos soporte o soporte activador no se usan para implicar que estos componentes sean inertes, y este componente no debería considerarse como un componente inerte de la composición catalítica.
- [0032] A menos que se especifique de otra manera, o a menos que el contexto requiera otra cosa, ciertas abreviaturas que se usan aquí incluyen, aunque sin limitación: Ind, indenilo; Flu, fluorenilo; Cp, ciclopentadienilo; C2, etileno; C6, 1-hexeno; iC4, isobutano; FSA, sílice-alúmina fluorurada; CTSO, óxido sólido tratado químicamente.
- [0033] La expresión "al menos uno" se usa aquí para indicar que uno o más componentes respectivos pueden usarse en cualquier combinación. Por ejemplo, la composición catalítica se describe como que comprende el producto de contacto de al menos un compuesto de metalloceno, al menos un compuesto de organocromo, al menos un óxido sólido tratado químicamente y al menos un compuesto de organoaluminio. De esta manera, la composición catalítica puede comprender un compuesto de metalloceno, un compuesto de organocromo, un óxido sólido tratado químicamente y un compuesto de organoaluminio. Como alternativa, la composición catalítica puede comprender más de un compuesto de metalloceno, más de un compuesto de organocromo, más de un óxido sólido tratado químicamente y más de un compuesto de organoaluminio. De la misma manera, un componente puede estar combinado con más de uno de cualquiera de los otros componentes. Por ejemplo, la composición catalítica puede comprender más de un compuesto de metalloceno, un compuesto de organocromo, un óxido sólido tratado químicamente y más de un compuesto de organoaluminio.

Composición Catalítica y Componentes

- 5 [0034] La presente invención proporciona una composición catalítica que comprende un compuesto de metalloceno, un compuesto de organocromo, al menos un óxido sólido tratado químicamente y al menos un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto, por ejemplo, un compuesto de metalloceno y un compuesto de organocromo se usan simultáneamente en un proceso de polimerización para producir una resina de polietileno con propiedades únicas.
- [0035] Las composiciones catalíticas de la presente invención comprenden el producto de contacto de al menos un compuesto de metalloceno, al menos un compuesto de organocromo, al menos un óxido sólido tratado químicamente y al menos un compuesto de organoaluminio.
- 10 [0036] El compuesto de metalloceno tiene la siguiente fórmula:
- $$(X^1)(X^2)(X^2)(X^3)(X^4)M^1,$$
- en la que M^1 es titanio, zirconio o hafnio;
- en la que (X^1) es un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido o un fluorenilo sustituido;
- 15 en la que los sustituyentes en (X^1) son grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y cíclicos, grupos sililo, grupos haluro de alquilo, haluros, grupos organometálicos, grupos fósforo, grupos nitrógeno, grupos silicio, grupos boro, grupos germanio o hidrógeno;
- en la que al menos un sustituyente en (X^1) puede ser un grupo de enlace que conecta (X^1) y (X^2) ;
- 20 en la que (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 alquilóxido, un grupo alquilóxido sustituido, un grupo arilóxido, un grupo arilóxido sustituido, un grupo organometálico o un grupo organometálico sustituido;
- 25 en la que (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 alquilóxido, un grupo alquilóxido sustituido, un grupo arilóxido, un grupo arilóxido sustituido, un grupo organometálico o un grupo organometálico sustituido;
- 30 en la que los sustituyentes en (X^2) son grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos, grupos sililo, grupos haluro de alquilo, haluros, grupos organometálicos, grupos fósforo, grupos nitrógeno, grupos fosfido, grupos boro, grupos germanio o hidrógeno; y
- 35 en la que al menos un sustituyente en (X^2) puede ser un grupo de enlace que conecta (X^1) y (X^2) ;
- [0037] Los compuestos de organocromo empleados de en la presente invención tienen la siguiente fórmula:
- i) CrR_n , en la que R es un hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; y en la que n es un número entero de 2 a 4 inclusive; o
- 40 ii) $Cr(\eta_6-C_6R'_6)_2$,
- en la que R' independientemente es hidrógeno o un radical alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.
- [0038] Un óxido sólido tratado químicamente de acuerdo con la presente invención comprende el producto de contacto calcinado de al menos un compuesto de óxido sólido con al menos un compuesto de fuente de anión aceptor de electrones, en el que el anión aceptor de electrones se selecciona entre fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluorofosfato, fluorosulfato o cualquier combinación de los mismos.
- 45 [0039] La presente invención abarca adicionalmente composiciones catalíticas que comprenden diversas combinaciones de compuestos de metalloceno y organocromo, incluyendo, aunque sin limitación, al menos un compuesto de metalloceno en combinación con un compuesto de organocromo, un compuesto de metalloceno en combinación con al menos un compuesto de organocromo, al menos un compuesto de metalloceno en combinación con al menos un compuesto de organocromo, y cualquier combinación de más de un compuesto de metalloceno y
- 50 cualquier combinación de más de un compuesto de organocromo.

[0040] Los compuestos de organoaluminio empleados en la presente invención tienen la siguiente fórmula:

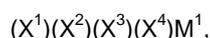


en la que (X^5) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; (X^6) se selecciona entre alcóxido o arilóxido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, haluro o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive.

5 [0041] Como se ha indicado anteriormente, el óxido sólido tratado químicamente comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones. Los óxidos sólidos empleados en la presente invención incluyen, aunque sin limitación, sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolitungstato, titania, zirconia, magnesia, boria, óxido de cinc, cualquier óxido mixto de los mismos o cualquier mezcla de los mismos. Los aniones aceptores de electrones incluyen, aunque sin limitación, fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato o cualquier combinación de los mismos.

El Compuesto de Metaloceno

[0041] Los compuestos de metaloceno empleados en la presente invención pueden tener la siguiente fórmula general:



15 en la que M^1 es titanio, zirconio o hafnio;

en la que (X^1) es un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido o un fluorenilo sustituido;

20 en la que los sustituyentes en (X^1) son grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y cíclicos, grupos sililo, grupos haluro de alquilo, haluros, grupos organometálicos, grupos fósforo, grupos nitrógeno, grupos silicio, grupos boro, grupos germanio o hidrógeno;

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

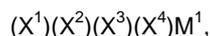
25 en la que (X^3) y (X^4) son, independientemente, un haluro, un grupo alifático, un grupo alifático sustituido, un grupo cíclico, un grupo cíclico sustituido, una combinación de un grupo alifático y un grupo cíclico, una combinación de un grupo alifático sustituido y un grupo cíclico, una combinación 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 alquilóxido, un grupo alquilóxido sustituido, un grupo arilóxido, un grupo arilóxido sustituido, un grupo organometálico o un grupo organometálico sustituido;

30 en la que (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 alquilóxido, un grupo alquilóxido sustituido, un grupo arilóxido, un grupo arilóxido sustituido, un grupo organometálico o un grupo organometálico sustituido;

35 en la que los sustituyentes en (X^2) son grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos, grupos sililo, grupos haluro de alquilo, haluros, grupos organometálicos, grupos fósforo, grupos nitrógeno, grupos fosfido, grupos boro, grupos germanio o hidrógeno; y

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

40 [0043] En otro aspecto de la presente invención, el compuesto de metaloceno puede tener la siguiente fórmula general:



en la que en la que M^1 es Ti, Zr o Hf;

en la que (X^1) es un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido o un fluorenilo sustituido;

45 en la que (X^2) es un ciclopentadienilo, un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo, un indenilo sustituido, un fluorenilo, 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 alquilóxido, un grupo alquilóxido sustituido, un grupo arilóxido, un grupo arilóxido

sustituido, un grupo organometálico o un grupo organometálico sustituido;

en la que (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 alquilóxido, un grupo alquilóxido sustituido, un grupo arilóxido, un grupo arilóxido sustituido, un grupo organometálico o un grupo organometálico sustituido;

en la que cualquier sustituyente en (X^1), (X^2), (X^3) o (X^4) se selecciona independientemente de un grupo hidrocarbilo, un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo organometálico o un derivado sustituido de los mismos, que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; un haluro o hidrógeno; siempre y cuando estos grupos no terminen la actividad de la composición catalítica. Adicionalmente, esta descripción puede incluir análogos sustituidos, no sustituidos, ramificados, lineales o sustituidos con heteroátomos de estas fracciones.

[0044] Adicionalmente, los sustituyentes pueden estar caracterizados en más de una de estas categorías, tales como bencilo. Como se ha indicado anteriormente, puede emplearse hidrógeno como un sustituyente. Por lo tanto, la noción de indenilo sustituido y fluorenilo sustituido incluye indenilos y fluorenilos parcialmente saturados incluyendo, aunque sin limitación, tetrahidroindenilos, tetrahidrofluorenilos y octahidrofluorenilos.

[0045] Al menos un sustituyente en (X^1) o (X^2) puede ser un grupo de enlace que conecta (X^1) y (X^2). Los grupos de enlace adecuados incluyen, aunque sin limitación, grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos, grupos fósforo, grupos nitrógeno, grupos organometálicos, grupos silicio, grupos fosfido, grupos boro y grupos germanio.

[0046] Los ejemplos de grupos alifáticos incluyen, aunque sin limitación, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alqueno, un grupo cicloalqueno, un grupo alquino, un grupo alcadieno o un grupo cíclico, e incluye todos los análogos o derivados sustituidos, no sustituidos, ramificados y lineales de los mismos, que en cada caso tienen de uno a 20 átomos de carbono. De esta manera, los grupos alifáticos incluyen, aunque sin limitación, hidrocarbilos tales como parafinas y alquenos. Por ejemplo, los grupos alifáticos como se usan aquí incluyen metilo, etilo, propilo, n-butilo, terc-butilo, sec-butilo, isobutilo, amilo, isoamilo, hexilo, ciclohexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, 2-etilhexilo, pentenilo o butenilo.

[0047] Los ejemplos de grupos aromáticos en cada caso incluyen, aunque sin limitación, fenilo, naftilo o antraceno, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, que en cada caso tienen de 6 a 25 carbonos. Los derivados sustituidos de los compuestos aromáticos incluyen, aunque sin limitación, tolilo, xililo o mesitilo, incluyendo cualquier derivado sustituido con heteroátomo de los mismos.

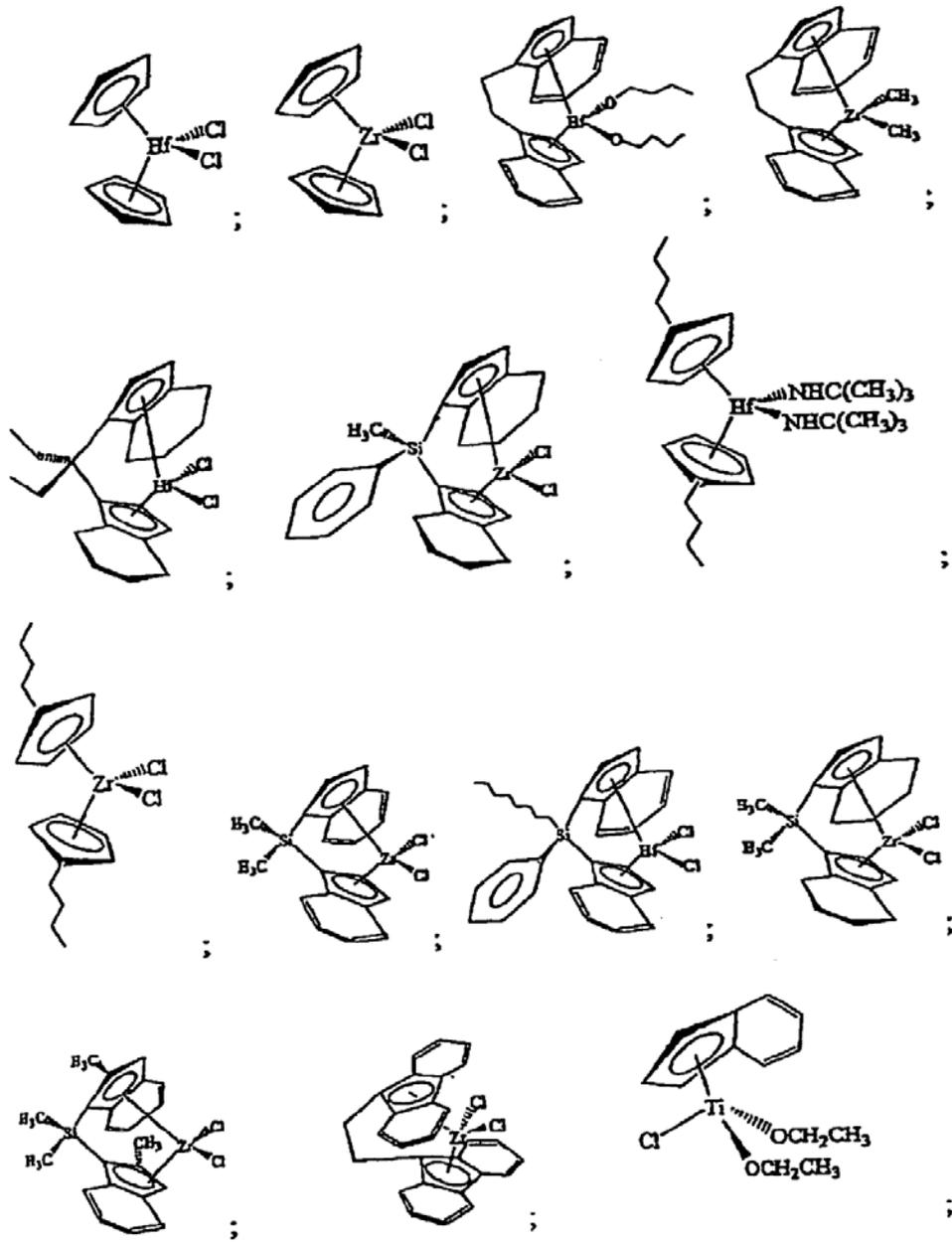
[0048] Los ejemplos de grupos cíclicos en cada caso incluyen, aunque sin limitación, cicloparafinas, cicloolefinas, cicloacetilenos, arenos tales como fenilo o grupos bicíclicos incluyendo derivados sustituidos de los mismos, que en cada caso tienen de 3 a 20 átomos de carbono. De esta manera, los grupos cíclicos sustituidos con heteroátomo, tales como furanilo, se incluyen aquí.

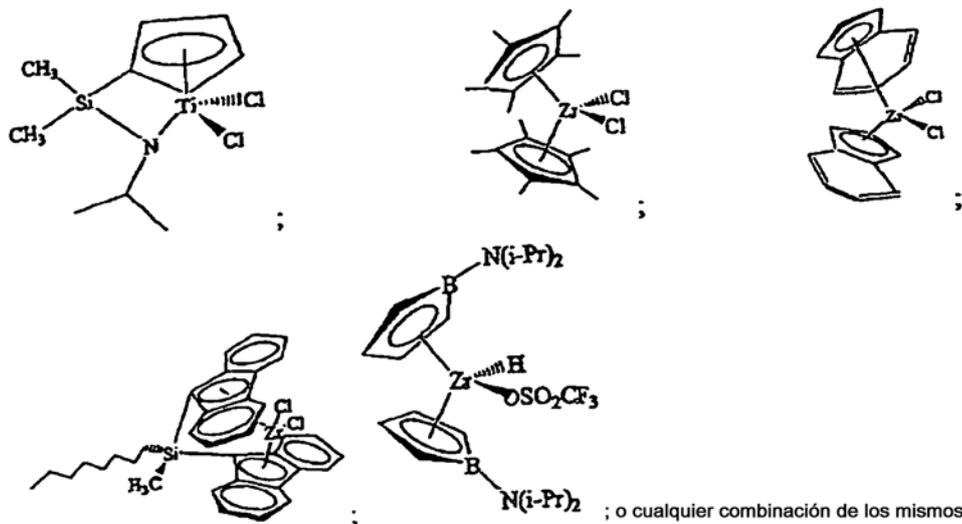
[0049] En cada caso, los grupos alifáticos y cíclicos son grupos que comprenden una porción alifática y una porción cíclica, incluyendo los ejemplos de los mismos, aunque sin limitación, grupos tales como: $-(CH_2)_mC_6H_qR_{5-q}$ en la que m es un número entero de 1 a 10, q es un número entero de 1 a 5 inclusive; $(CH_2)_mC_6H_qR_{10-q}$ en la que m es un número entero de 1 a 10, q es un número entero de 1 a 10, inclusive; y $(CH_2)_mC_5H_qR_{9-q}$ en la que m es un número entero de 1 a 10, q es un número entero de 1 a 9, inclusive. En cada caso, y como se ha definido anteriormente, R se selecciona independientemente de: un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, cualquier combinación de los mismos; cualquier derivado sustituido de los mismos, incluyendo aunque sin limitación, un derivado sustituido con haluro, alcóxido, o amida de los mismos; uno cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno. En un aspecto, los grupos alifáticos y cíclicos incluyen, aunque sin limitación: $-CH_2C_6H_5$; $-CH_2C_6H_4F$; $-CH_2C_6H_4Cl$; $-CH_2C_6H_4Br$; $-CH_2C_6H_4I$; $-CH_2C_6H_4OMe$; $-CH_2C_6H_4OEt$; $-CH_2C_6H_4NH_2$; $-CH_2C_6H_4NMe_2$; $-CH_2C_6H_4NEt_2$; $-CH_2CH_2C_6H_5$; $-CH_2CH_2C_6H_4F$; $-CH_2CH_2C_6H_4Cl$; $-CH_2CH_2C_6H_4Br$; $-CH_2CH_2C_6H_4I$; $-CH_2CH_2C_6H_4OMe$; $-CH_2CH_2C_6H_4OEt$; $-CH_2CH_2C_6H_4NH_2$; $-CH_2CH_2C_6H_4NMe_2$; $-CH_2CH_2C_6H_4NEt_2$; y cualquier regioisómero o estereoisómero de los mismos y cualquier derivado sustituido de los mismos.

[0050] Los ejemplos de haluros, en cada caso, incluyen fluoruro, cloruro, bromuro, y yoduro.

[0051] En cada caso, los grupos oxígeno son grupos que contienen oxígeno, ejemplos de los cuales incluyen, aunque sin limitación, grupos alcoxi o ariloxi ($-OR$), $-OSiR_3$, $-OPR_2$, o $-OAlR_2$, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, en los que R en cada caso se selecciona de alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos alcoxi o ariloxi ($-OR$) incluyen, aunque sin limitación, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, fenoxi o fenoxi sustituido.

- [0052] En cada caso, los grupos azufre son grupos que contienen azufre, ejemplos de los cuales incluyen, aunque sin limitación, -SR, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, en los que R en cada caso se selecciona entre alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.
- 5 [0053] En cada caso, los grupos nitrógeno son grupos que contienen nitrógeno que incluyen, aunque sin limitación -NH₂, -NHR o -NR₂, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, en los que R en cada caso se selecciona de alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.
- 10 [0054] En cada caso, los grupos fósforo son grupos que contienen fósforo que incluyen, aunque sin limitación -PH₂, -PHR o -PR₂, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, en los que R en cada caso se selecciona de alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.
- 15 [0055] En cada caso, los grupos de carbono son grupos que contienen carbono que incluyen, aunque sin limitación, grupos haluro de alquilo que comprenden grupos alquilo sustituidos con haluro con 1 a 20 átomos de carbono, grupos aralquilo con 1 a 20 átomos de carbono, incluyendo derivados sustituidos de los mismos, en los que R en cada caso se selecciona de alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.
- 20 [0056] En cada caso, los grupos silicio son grupos que contienen silicio que incluyen, aunque sin limitación, grupos sililo tales como grupos alquilsililo, grupos arilsililo, grupos arilalquilsililo o grupos siloxi, que en cada caso tienen de 1 a 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los grupos silicio incluyen grupos trimetilsililo y feniloctilsililo.
- [0057] En cada caso, los grupos germanio son grupos que contienen germanio que incluyen, aunque sin limitación, grupos germilo, tales como grupos alquilgermilo, grupos arilgermilo, grupos arilalquilgermilo o grupos germiloxi que en cada caso tienen de 1 a aproximadamente 20 átomos.
- 25 [0058] En cada caso, los grupos estaño son grupos que contienen estaño que incluyen, aunque sin limitación, grupos estannilo, tales como grupos alquilestannilo, grupos arilestannilo, grupos arilalquilestannilo, grupos estannoxi (o "estanniloxi"), que en cada caso tienen de 1 a 20 átomos de carbono. De esta manera, los grupos estaño incluyen, aunque sin limitación, grupos estannoxi.
- 30 [0059] En cada caso, los grupos boro son grupos que contienen boro que incluyen, aunque sin limitación, -BR₂, -BX₂, -BRX, en la que X es un grupo monoaniónico tal como haluro, hidruro, alcóxido, o tiolato de alquilo, y en la que R en cada caso se selecciona de alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.
- [0060] En cada caso, los grupos aluminio son grupos que contienen aluminio que incluyen, aunque sin limitación, -AlR₂, en la que R en cada caso se selecciona entre alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o aralquilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.
- 35 [0061] Los ejemplos de grupos inorgánicos que pueden usarse como sustituyentes para ciclopentadienilos sustituidos, indenilos sustituidos, fluorenilos sustituidos y boratabencenos sustituidos, en cada caso, incluyen, aunque sin limitación, -OAlX₂, -OSiX₃, -OPX₂, -SX o -PX₂, en las que X es un grupo monoaniónico tal como haluro, hidruro, amida, alcóxido o tiolato de alquilo, y en la que cualquiera de alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido o un grupo aralquilo sustituido o sustituyente de estos ligandos tiene de 1 a 20 átomos de carbono.
- 40 [0062] Los ejemplos de grupos organometálicos que pueden usarse como sustituyentes para ciclopentadienilos sustituidos, indenilos sustituidos y fluorenilos sustituidos, en cada caso incluyen, aunque sin limitación, grupos organoboro, grupos organoaluminio, grupos organogalio, grupos organosilicio, grupos organogermanio, grupos organoestaño, grupos organoplomo o grupos organo-metal de transición, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.
- 45 [0063] Los ejemplos del compuesto de metaloceno de esta invención incluyen, aunque sin limitación, los siguientes compuestos:





[0064] Los ejemplos del compuesto de metaloceno de esta invención incluyen también, aunque sin limitación, los siguientes compuestos:

- 5 dicloruro de bis(ciclopentadienil)hafnio; 1,2-etanodiilbis(η^5 -1-indenil)di-*n*-butoxihafnio; 1,2-etanodiilbis(η^5 -1-indenil)dimetilzirconio; dicloruro de 3,3-pentanodiilbis(η^5 -4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)hafnio; dicloruro de metilfenilsililbis(η^5 -4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)zirconio; bis(*n*-butilciclopentadienil)bis(di-*t*-butilamido)hafnio; dicloruro de bis(*n*-butilciclopentadienil)zirconio; dicloruro de dimetilsililbis(1-indenil)zirconio; dicloruro de octilfenilsililbis(1-indenil)hafnio; dicloruro de dimetilsililbis(η^5 -4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)zirconio; dicloruro de dimetilsililbis(2-metil-1-indenil)zirconio; dicloruro de 1,2-etanodiilbis(9-fluorenil)zirconio; cloruro de indenil dietoxi titanio (IV); dicloruro de (isopropilamidodimetilsilil) ciclopentadieniltitanio; dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)zirconio; dicloruro de bis(indenil)zirconio; dicloruro de bis(indenil)zirconio; dicloruro de metiloctilsilil bis(9-fluorenil)zirconio; trifluorometilsulfonato de bis-[1-(*N,N*-diisopropilamino)boratobenceno]hidrido zirconio; o cualquier combinación de los mismos.
- 10

[0065] En un aspecto de la presente invención, los compuestos de metaloceno incluyen, aunque sin limitación, dicloruro de bis(*n*-butilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de bis(indenil)zirconio, dicloruro de dimetilsililbis(1-indenil)zirconio y dicloruro de metiloctilsilil bis(9-fluorenil)zirconio. Los compuestos de metaloceno adecuados también se describen en las Patentes de Estados Unidos N° 6.355.594 y 6.613.852.

15

[0066] Se ha informado de numerosos procesos para preparar compuestos de metaloceno que pueden emplearse en esta invención. Por ejemplo, las Patentes de Estados Unidos N° 4.939.217, 5.191.132, 5.210.352, 5.347.026, 5.399.636, 5.401.817, 5.420.320, 5.436.305, 5.451.649, 5.496.781, 5.498.581, 5.541.272, 5.554.795, 5.563.284, 5.565.592, 5.571.880, 5.594.078, 5.631.203, 5.631.335, 5.654.454, 5.668.230, 5.705.579 y 6.509.427 describen estos métodos. Se ha informado de otros procesos para preparar compuestos de metaloceno que pueden emplearse en esta invención en referencias tales como: Koppl, A. Alt, H. G. *J. Mol. Catal. A.* **2001**, 165, 23; Kajigaeshi, S.; Kadowaki, T.; Nishida, A.; Fujisaki, S. *The Chemical Society of Japan*, **1986**, 59, 97; Alt, H. G.; Jung, M.; Kehr, G. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 562, 153 181; y Alt, H. G.; Jung, M. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 568, 87 112. Además, se ha informado de procesos adicionales para preparar compuestos de metaloceno que pueden emplearse en esta invención en: *Journal of Organometallic Chemistry*, **1996**, 522, 39 54. Los siguientes tratados describen también estos métodos: Wailes, P. C.; Coutts, R. S. P.; Weigold, H. en *Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium*, Academic; New York, 1974; Cardin, D. J.; Lappert, M. F.; y Raston, C. L.; *Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds*; Halstead Press; New York, 1986.

20

25

30

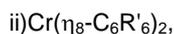
El Compuesto de Organocromo

[0067] Los compuestos de organocromo empleados en la presente invención tienen la siguiente fórmula general:



en la que R es un hidrocarbilo que tiene de 1 a unos 20 átomos de carbono; y

35 en la que n es un número entero de 2 a 4 inclusive; o



en la que R' independientemente es hidrógeno o un radical alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de

carbono.

[0068] Los ejemplos del compuesto de organocromo de esta invención incluyen, aunque sin limitación, los siguientes compuestos:

- 5 bisbenceno cromo (0); dicumeno cromo (0); bis(mesitileno cromo (0); bisciclopentadienilcromo (cromoceno); bis(metilciclopentadienil)cromo (II); bis(1,3-bis(trimetilsilil)alil)cromo (II); bis(trimetilsililmetil)cromo (II); bis(2,5-dimetilpentadienil)cromo (II); ((tetrametilciclopentadienil)(t-butilamino)dimetilsilil(trimetilsililmetil)cromo (II); dialil cromo (II); aducto de (pentametilciclopentadienil)bis(bencil)cromo (II) y piridina; trialil cromo (III); tris(bis(trimetilsilil)metil)cromo (III); (pentametilciclopentadienil) bis(trimetilsililmetil)cromo (III); tetraalilcromo (IV); tetrametilcromo (IV); tetraquis(bencil)cromo (IV); tetraquis-neopentil cromo (IV); tetraquis(trimetilsililmetil)cromo (IV); tetraquis(isopropil)cromo (IV); tetraquis(2-fenil-2-metilpropil)cromo (IV); o cualquier combinación de los mismos.
- 10

[0069] Los ejemplos del compuesto de organocromo de esta invención incluyen también, aunque sin limitación, los siguientes compuestos:

- 15 $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$; $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$; $\text{Cr}(\text{t-butil})_4$; $\text{Cr}(\text{CH}_2\text{CPh}_3)_4$; $\text{Cr}(\text{MeC}_6\text{H}_5)_2$; $\text{Cr}(\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2$; $\text{Cr}(\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)_2$; $\text{Cr}(\text{C}_6\text{Me}_6)_2$; $\text{Cr}(\eta^6\text{-naftaleno})_2$; regioisómeros y estereoisómeros de los mismos; o cualquier combinación de los mismos.

[0070] En un aspecto de la presente invención, los compuestos de organocromo incluyen, aunque sin limitación, dicumeno cromo (0), bisbenceno cromo (0) y cromoceno.

El Óxido Sólido Tratado Químicamente

- 20 [0071] La presente invención abarca composiciones catalíticas que comprenden un óxido sólido tratado químicamente que sirve como un soporte activador ácido, y que normalmente se usa en combinación con un compuesto de organoaluminio.

- 25 [0072] En un aspecto de esta invención, la composición catalítica comprende al menos un óxido sólido tratado químicamente que comprende el producto de contacto calcinado de al menos un óxido sólido tratado con al menos un anión aceptor de electrones seleccionado entre fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluorofosfato, fluorosulfato o cualquier combinación de los mismos. El óxido sólido puede comprender cualquier óxido que esté caracterizado por una alta área superficial, y el anión aceptor de electrones puede comprender cualquier anión que aumente la acidez del óxido sólido en comparación con el óxido sólido que no está tratado con al menos un anión aceptor de electrones. Los óxidos sólidos empleados en la presente invención incluyen, aunque sin limitación, sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolitungstatos, titania, zirconia, magnesia, boria, óxido de cinc, cualquier óxido mixto de los mismos o cualquier mezcla de los mismos.
- 30

- 35 [0073] En otro aspecto, por ejemplo, el óxido sólido tratado químicamente puede seleccionarse entre fluoruro de alúmina, cloruro de alúmina, bromuro de alúmina, alúmina sulfatada, sílice -alúmina fluorurada, sílice-alúmina clorurada, sílice-alúmina bromurada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia fluorurada, sílice-zirconia clorurada, sílice-zirconia bromurada, sílice-zirconia sulfatada, o cualquier combinación de los mismos. En un aspecto adicional de la presente invención, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender adicionalmente un metal o ión metálico seleccionado entre cinc, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, o cualquier combinación de los mismos.

- 40 [0074] El óxido sólido tratado químicamente, denominado también soporte activador, presenta una acidez mejorada en comparación con el compuesto de óxido sólido no tratado correspondiente. El óxido sólido tratado químicamente funciona también como un activador catalítico en comparación con el óxido sólido no tratado correspondiente. Aunque el óxido sólido tratado químicamente activa el metaloceno en ausencia de co-catalizadores, no es necesario eliminar los co-catalizadores de la composición catalítica. La función de activación del soporte activador es evidente en la actividad mejorada de la composición catalítica en su conjunto, en comparación con una composición catalítica que contiene el óxido sólido tratado correspondiente. Adicionalmente, el óxido sólido tratado químicamente puede funcionar como un activador, incluso en ausencia de un compuesto de organoaluminio, un aluminóxano, un compuesto de organoboro o un compuesto iónico ionizante.
- 45

- 50 [0075] La presente invención incluye un óxido sólido tratado químicamente que comprende un material de óxido inorgánico sólido, un material de óxido mixto, una combinación de materiales de óxido inorgánico, una combinación de materiales de óxido mixto, o cualquier combinación de los mismos que esté tratada químicamente con un componente aceptor de electrones, y opcionalmente tratada con un metal. De esta manera, el óxido sólido de esta invención abarca materiales óxidos tales como alúmina, compuestos de "óxido mixto" de los mismos tales como sílice-alúmina, y combinaciones y mezclas de los mismos. Los compuestos de óxido mixto, tales como sílice-alúmina, pueden ser fases químicas simples o múltiples con más de un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido, y están abarcados por esta invención.
- 55

[0076] En un aspecto de esta invención, el óxido sólido tratado químicamente comprende adicionalmente un metal o

ión metálico seleccionado entre cinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, o cualquier combinación de los mismos. Los ejemplos de los óxidos sólidos tratados químicamente que comprenden adicionalmente un metal o ión metálico incluyen, aunque sin limitación, alúmina clorurada impregnada con cinc, alúmina fluorurada impregnada con titanio, alúmina fluorurada impregnada con cinc, sílice-alúmina clorurada impregnada con cinc, sílice-alúmina fluorurada impregnada con cinc, alúmina sulfatada impregnada con cinc, aluminato de cinc clorado, aluminato de cinc fluorurado, aluminato de cinc sulfatado, o cualquier combinación de los mismos.

[0077] En otro aspecto, el óxido sólido tratado químicamente de esta invención comprende un óxido sólido de porosidad relativamente alta, que presenta un comportamiento de ácido de Lewis o ácido de Brønsted. El óxido sólido está tratado químicamente con un componente aceptor de electrones, normalmente un anión aceptor de electrones, para formar un soporte activador. Aunque no se pretende quedar ligado a la siguiente afirmación, se cree que el tratamiento del óxido inorgánico con un componente aceptor de electrones aumenta o mejora la acidez del óxido. De esta manera, en un aspecto, el soporte activador presenta acidez de Lewis o Brønsted, que normalmente es mayor que la potencia de ácido de Lewis o Brønsted que tiene el óxido sólido sin tratar, o el soporte activador tiene un mayor número de sitios ácidos que el óxido sólido sin tratar, o ambos. Un método para cuantificar la acidez de los materiales de óxido sólido tratados químicamente y no tratados es por comparación de las actividades de polimerización de los óxidos tratados y no tratados en reacciones catalizadas por ácido.

[0078] En un aspecto, el óxido sólido tratado químicamente comprende un óxido inorgánico sólido que comprende oxígeno y, al menos, un elemento seleccionado entre el Grupo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 o 15 de la tabla periódica, o que comprende oxígeno y al menos un elemento seleccionado entre los elementos lantánidos o actínidos. (Véase: *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, 11ª Ed., John Wiley & Sons; 1995; Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; y Bochmann; M. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6ª Ed., Wiley-Interscience, 1999.). Normalmente, el óxido inorgánico comprende oxígeno y al menos un elemento seleccionado entre Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P, Y, Zn o Zr.

[0079] Los ejemplos adecuados de materiales de óxido sólido o compuestos que pueden usarse en el óxido sólido tratado químicamente de la presente invención incluyen, aunque sin limitación, Al_2O_3 , B_2O_3 , BeO, Bi_2O_3 , CdO, Co_3O_4 , Cr_2O_3 , CuO, Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , La_2O_3 , Mn_2O_3 , MoO_3 , NiO, P_2O_6 , Sb_2O_5 , SiO_2 , SnO_2 , SrO, ThO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , Y_2O_3 , ZnO, ZrO_2 , y similares, incluyendo óxidos mixtos de los mismos y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de óxidos mixtos que pueden usarse en el soporte activador de la presente invención incluyen, aunque sin limitación, sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-zirconia, zeolitas, muchos minerales arcillosos, alúmina-titania, alúmina-zirconia, aluminato de cinc y similares.

[0080] El material de óxido sólido se trata químicamente poniéndolo en contacto con al menos una fuente de anión aceptor de electrones. Adicionalmente, el material de óxido sólido se trata químicamente opcionalmente con un ión metálico, calcinándolo después para formar un óxido sólido tratado químicamente que contiene un metal o impregnado con un metal. Como alternativa, un material de óxido sólido y una fuente de anión aceptor de electrones se ponen en contacto y se calcinan simultáneamente. El método mediante el cual el óxido se pone en contacto con un componente aceptor de electrones, normalmente una sal o un ácido de un anión aceptor de electrones incluye, aunque sin limitación, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto sobre otro y similares. Normalmente, siguiendo cualquier método de contacto, la mezcla que se ha puesto en contacto del compuesto de óxido, anión aceptor de electrones y, opcionalmente, el ión metálico se calcina.

[0081] El componente aceptor de electrones usado para tratar el óxido es cualquier componente que aumente la acidez de Lewis o Brønsted del óxido sólido tras el tratamiento. En un aspecto, el componente aceptor de electrones es un anión aceptor de electrones derivado de una sal, un ácido u otro compuesto, tal como un compuesto orgánico volátil que puede servir como una fuente o precursor para ese anión. Los ejemplos de aniones aceptores de electrones incluyen, aunque sin limitación, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorozirconato, fluorotitanato, trifluoroacetato, triflato y similares, incluyendo mezclas y combinaciones de los mismos. Además, otros compuestos iónicos o no iónicos que sirven como fuentes para estos aniones aceptores de electrones pueden emplearse también en la presente invención.

[0082] Cuando el componente aceptor de electrones comprende una sal de un anión aceptor de electrones, el contraión o catión de la sal puede seleccionarse entre cualquier catión que permita que la sal se transforme o descomponga de nuevo al ácido durante la calcinación. Los factores que dictan la adecuabilidad de la sal particular para servir como una fuente para el anión aceptor de electrones incluyen, aunque sin limitación, la solubilidad de sal en el disolvente deseado, la ausencia de reactividad adversa del catión, efectos de emparejamiento iónico entre el catión y el anión, propiedades higroscópicas conferidas a la sal por el catión y similares, y estabilidad térmica del anión. Los ejemplos de cationes adecuados en la sal del anión aceptor de electrones incluyen, aunque sin limitación, amonio, trialquilamonio, tetraalquilamonio o tetraalquilfosfonio, H^+ , $[H(OEt_2)_2]^+$.

[0083] Adicionalmente, las combinaciones de uno o más aniones aceptores de electrones diferentes, en diversas proporciones, pueden usarse para diseñar a medida la acidez específica del soporte activador al nivel deseado. Las combinaciones de componentes aceptores de electrones pueden ponerse en contacto con el material óxido

simultánea o individualmente, y en cualquier orden que de la acidez del óxido sólido tratado químicamente deseada. Por ejemplo, un aspecto de esta invención es emplear dos o más compuestos de fuente de anión aceptor de electrones en dos o más etapas de puesta en contacto separadas. De esta manera, un ejemplo de dicho proceso mediante el cual se prepara un óxido sólido tratado químicamente es como sigue: un compuesto de óxido sólido seleccionado, o combinación de compuestos de óxido, se pone en contacto con un primer compuesto de fuente de anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla, esta primera mezcla después se calcina, la primera mezcla calcinada se pone en contacto después con un segundo compuesto de fuente de anión aceptor de electrones para formar una segunda mezcla, seguido de calcinación de dicha segunda mezcla para formar un compuesto de óxido sólido tratado. En dicho proceso, el primer y segundo compuestos de fuente de anión aceptor de electrones normalmente son compuestos diferentes, aunque pueden ser el mismo compuesto.

[0084] En un aspecto de la invención, el soporte activador de óxido sólido (óxido sólido tratado químicamente), puede producirse mediante un proceso que comprende:

1) poner en contacto un compuesto de óxido sólido con al menos un compuesto de fuente de anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla; y

2) calcinar la primera mezcla para formar el soporte activador de óxido sólido. En otro aspecto de esta invención, el soporte activador de óxido sólido (óxido sólido tratado químicamente) se produce mediante un proceso que comprende:

1) poner en contacto al menos un compuesto de óxido sólido con un primer compuesto de fuente de anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla;

2) calcinar la primera mezcla para producir una primera mezcla calcinada;

3) poner en contacto la primera mezcla calcinada con un segundo compuesto de fuente de anión aceptor de electrones para formar una segunda mezcla; y

4) calcinar la segunda mezcla para formar el soporte activador de óxido sólido. De esta manera, el soporte activador de óxido sólido en ocasiones se denomina simplemente como compuesto de óxido sólido tratado.

[0085] Otro aspecto de esta invención es producir o formar el óxido sólido tratado químicamente poniendo en contacto al menos un óxido sólido con al menos un compuesto de fuente de anión aceptor de electrones, en el que al menos un compuesto de óxido sólido se calcina antes, durante o después de poner en contacto la fuente de anión aceptor de electrones, y en el que hay una ausencia de aluminóxanos, organoboratos y/o compuestos iónicos ionizantes.

[0086] En un aspecto de esta invención, una vez que el óxido sólido se ha tratado y secado, puede calcinarse posteriormente. La calcinación del óxido sólido tratado generalmente se realiza en atmósfera ambiente, normalmente en una atmósfera ambiente seca, a una temperatura de 200 °C a 900 °C, y durante un tiempo de 1 minuto a 100 horas. En otro aspecto, la calcinación se realiza a una temperatura de 300 °C a 800 °C y, en otro aspecto, la calcinación se realiza a una temperatura de 400 °C a 700 °C. En otro aspecto más, la calcinación se realiza de 1 hora a 50 horas y, en otro aspecto, la calcinación se realiza de 3 horas a 20 horas. En otro aspecto más, la calcinación puede realizarse de 1 a 10 horas a una temperatura de 350 °C a 550 °C.

[0087] Adicionalmente, puede usarse cualquier tipo de ambiente adecuado durante la calcinación. Generalmente, la calcinación se realiza en una atmósfera oxidante, tal como aire. Como alternativa, puede usarse una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, o una atmósfera reductora, tal como hidrógeno o monóxido de carbono.

[0088] En otro aspecto de la presente invención, el componente de óxido sólido usado para preparar el óxido sólido tratado químicamente tiene un volumen de poros mayor de 0,1 cc/g. En otro aspecto, el componente de óxido sólido tiene un volumen de poros mayor de 0,5 cc/g y en otro aspecto mayor de 1,0 cc/g. En otro aspecto más, el componente de óxido sólido tiene un área superficial de 100 a 1000 m²/g. En otro aspecto, el componente de óxido sólido tiene un área superficial de 200 a 800 m²/g y en otro aspecto adicional más, de 250 a 600 m²/g.

[0089] El material de óxido sólido puede tratarse con una fuente de ión haluro o ión sulfato, o una combinación de aniones, y opcionalmente tratarse con un ión metálico, y después calcinarse para proporcionar el óxido sólido tratado químicamente en forma de un sólido en forma de partículas. En un aspecto, el material de óxido sólido se trata con una fuente de sulfato, denominada agente de sulfatación, una fuente de ión cloruro, denominada agente de cloruración, una fuente de ión fluoruro, denominada agente de fluoruración, o una combinación de las mismas, y se calcina para proporcionar el activador de óxido sólido. En otro aspecto, los soportes activadores ácidos incluyen, aunque sin limitación: alúmina bromurada; alúmina clorurada; alúmina fluorurada; alúmina sulfatada; sílice-alúmina bromurada, sílice-alúmina clorurada, sílice-alúmina fluorurada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia bromurada, sílice-zirconia-clorurada, sílice-zirconia fluorurada, sílice-zirconia sulfatada, una arcilla columnar, tal como montmorillonita columnar, opcionalmente tratada con fluoruro, cloruro o sulfato; alúmina fosfatada u otros aluminofosfatos, opcionalmente tratados con sulfato, fluoruro o cloruro; o cualquier combinación de los mismos. Adicionalmente, cualquiera de los soportes activadores pueden estar opcionalmente tratados con un ión metálico.

- [0090] En un aspecto de esta invención, el óxido sólido tratado químicamente comprende un óxido sólido fluorurado en forma de un sólido en partículas, de modo que una fuente de ión fluoruro se añade al óxido por tratamiento con un agente de fluoruración. En otro aspecto más, el ión fluoruro puede añadirse al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado, tal como alcohol o agua, incluyendo, aunque sin limitación, los alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Los ejemplos de agentes de fluoruración que pueden usarse en esta invención incluyen, aunque sin limitación, ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio (NH_4F), bifluoruro de amonio (NH_4HF_2), tetrafluoroborato de amonio (NH_4BF_4), silicofluoruro de amonio (hexafluorosilicato) ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$), hexafluorofosfato de amonio (NH_4PF_6) y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, puede usarse bifluoruro de amonio (NH_4HF_2) como el agente de fluoruración debido a su facilidad de uso y su fácil disponibilidad.
- [0091] En otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido puede tratarse con un agente de fluoruración durante la etapa de calcinación. Puede usarse cualquier agente de fluoruración capaz de poner en contacto minuciosamente el óxido sólido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, además de aquellos agentes de fluoruración descritos previamente, pueden usarse los agentes de fluoruración orgánicos. Los ejemplos de agentes de fluoruración orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención incluyen, aunque sin limitación, freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol y combinaciones de los mismos. El fluoruro de hidrógeno gaseoso, o el propio flúor, pueden usarse también cuando el óxido sólido se flúora durante la calcinación. Un método conveniente de puesta en contacto del óxido sólido con el agente de fluoruración es vaporizar un agente de fluoruración en una corriente gaseosa usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.
- [0092] Análogamente, en otro aspecto de esta invención, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido clorado en forma de un sólido en partículas, de modo que una fuente de ión cloro se añade al óxido por tratamiento con un agente de cloruración. El ión cloruro puede añadirse al óxido por formación de una suspensión del óxido en un disolvente adecuado. En otro aspecto de la presente invención, el óxido sólido puede tratarse con un agente de cloruración durante la etapa de calcinación. Puede usarse cualquier agente de cloruración capaz de servir como una fuente de cloruro y puesta en contacto minuciosamente del óxido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, pueden usarse agentes de cloruración orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes de cloruración orgánicos volátiles útiles en este aspecto de la invención incluyen, aunque sin limitación, ciertos freones, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol o cualquier combinación de los mismos. El cloruro de hidrógeno gaseoso o el propio cloro pueden usarse también con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente de puesta en contacto del óxido con el agente de cloruración es vaporizar un agente de cloruración en una corriente gaseosa usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.
- [0093] En un aspecto, la cantidad de ión fluoruro o cloruro presente antes de la calcinación del óxido sólido es generalmente del 2 al 50% en peso, estando los porcentajes en peso basados en el peso del óxido sólido, por ejemplo sílice-alúmina, antes de la calcinación. En otro aspecto, la cantidad de ión fluoruro o cloruro presente antes de la calcinación del óxido sólido es del 3 al 25% en peso y, en otro aspecto, del 4 al 20% en peso. Una vez impregnado con haluro, el óxido halurado puede secarse por cualquier método conocido en la técnica incluyendo, aunque sin limitación, filtración por succión seguido de evaporación, secado al vacío, secado por pulverización y similares, aunque es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente sin secar el óxido sólido impregnado.
- [0094] La sílice-alúmina usada para preparar la sílice-alúmina tratada puede tener un contenido de alúmina del 5 al 95%. En un aspecto, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina puede ser del 8 al 50% y, en otro aspecto, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina puede ser del 10% al 30% de alúmina en peso. En otro aspecto más, el componente de óxido sólido puede comprender alúmina sin sílice y, en otro aspecto, el componente de óxido sólido puede comprender sílice sin alúmina. La sílice-titania, como se usa en la presente invención, puede tener un contenido de titanio del 1% al 20% y, en otro aspecto, el contenido de titanio puede ser del 2% al 10% de titanio en peso. En otro aspecto más, el componente de óxido sólido puede comprender titania sin sílice y, en otro aspecto, el componente de óxido sólido puede comprender sílice sin titania. La sílice-zirconia, como se usa en la presente invención, puede contener un contenido de zirconio del 2% al 35% y, en otro aspecto, el contenido de zirconio puede ser del 4% al 20%. En otro aspecto más, el componente de óxido sólido puede comprender zirconia sin sílice y, en otro aspecto, el componente de óxido sólido puede comprender sílice sin zirconia. El óxido sólido sulfatado comprende sulfato y un componente de óxido sólido, tal como alúmina o sílice-alúmina, en forma de un sólido en partículas. Opcionalmente, el óxido sulfatado se trata adicionalmente con un ión metálico, tal como el óxido sulfatado calcinado, que comprende un metal. En un aspecto, el óxido sólido sulfatado comprende sulfato y alúmina. En un aspecto de esta invención, la alúmina sulfatada se forma mediante un proceso en el que la alúmina se trata con una fuente de sulfato, por ejemplo seleccionada entre, aunque sin limitación, ácido sulfúrico o una sal sulfato, tal como sulfato de amonio. Este proceso puede realizarse formando una suspensión de la alúmina en un disolvente adecuado, tal como alcohol o agua, en la que se ha añadido la concentración deseada de agente de sulfatación. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen, aunque sin limitación, los alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial.
- [0095] La cantidad de ión sulfato presente antes de la calcinación generalmente es de 0,5 partes en peso a 100 partes en peso de ión sulfato a 100 partes en peso de óxido sólido en peso. En otro aspecto, la cantidad de ión sulfato presente antes de la calcinación generalmente es de 1 parte en peso a 50 partes en peso de ión sulfato a 100 partes en peso de óxido sólido y, en otro aspecto más, de 5 partes en peso a 30 partes en peso de ión sulfato a

100 partes en peso de óxido sólido. Estas proporciones en peso están basadas en el peso del óxido sólido antes de la calcinación. Una vez impregnado con sulfato, el óxido sulfatado puede secarse por cualquier método conocido en la técnica incluyendo, aunque sin limitación, filtración por succión seguido de evaporación, secado al vacío o secado por pulverización, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente.

5 [0096] Además de tratarlo con un componente aceptor de electrones, tal como un ión haluro o sulfato, el óxido inorgánico sólido de esta invención puede tratarse opcionalmente con una fuente de metal, incluyendo sales metálicas o compuestos que contienen metal. Estos compuestos pueden añadirse a o impregnarse sobre el óxido sólido en forma de solución y, posteriormente, convertirse en el metal soportado tras la calcinación. Por consiguiente, el óxido inorgánico sólido puede comprender adicionalmente un metal seleccionado entre cinc, titanio, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, el cinc puede usarse para impregnar el óxido sólido porque proporciona una buena actividad catalítica y tiene un bajo coste. El óxido sólido puede tratarse con sales metálicas o compuestos que contienen metal antes, después o al mismo tiempo que el óxido sólido se trata con el anión aceptor de electrones.

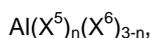
10 [0097] Adicionalmente, puede usarse cualquier método de impregnación del material de óxido sólido con un metal. El método mediante el cual el óxido se pone en contacto con una fuente de metal, normalmente una sal o compuesto que contiene metal incluye, aunque sin limitación, gelificación, co-gelificación o impregnación de un compuesto sobre otro. Después de cualquier método de puesta en contacto, la mezcla puesta en contacto de compuesto de óxido, anión aceptor de electrones e ión metálico normalmente se calcina. Como alternativa, un material de óxido sólido, una fuente de anión aceptor de electrones y la sal metálica o compuesto que contiene metal se ponen en contacto y se calcinan simultáneamente.

15 [0098] Se ha informado de diversos procesos para preparar soportes activadores de óxido sólido que pueden emplearse en esta invención. Por ejemplo, las Patentes de Estados Unidos N° 4.364.842, 4.364.854, 4.364.855, 4.397.765, 4.900.704, 4.444.962, 4.444.964, 4.444.965, 4.444.966, 4.504.638, 6.107.230, 6.165.929, 6.294.494, 6.300.271, 6.316.553, 6.355.594, 6.376.415, 6.391.816, 6.395.666, 6.524.987 y 6.548.441, describen dichos métodos.

20 [0099] El compuesto de metaloceno, el compuesto de organocromo, o una combinación de los mismos, pueden ponerse en contacto previamente con un monómero de olefina y un compuesto de organoaluminio durante un primer periodo de tiempo, antes de poner en contacto esta mezcla con el óxido sólido tratado químicamente. Una vez que la mezcla puesta en contacto previamente del compuesto de metaloceno, el compuesto de organocromo, el monómero de olefina y el compuesto de organoaluminio se pone en contacto con el óxido sólido tratado químicamente, la composición que comprende adicionalmente el óxido sólido tratado químicamente se denomina mezcla "puesta en contacto posteriormente". Puede permitirse que la mezcla puesta en contacto posteriormente permanezca en contacto adicional durante un segundo periodo de tiempo previo a que sea cargado en el reactor en el cual tendrá lugar el proceso de polimerización.

35 **El Compuesto de Organoaluminio**

[0100] Los compuestos de organoaluminio que pueden usarse en esta invención incluyen, aunque sin limitación, compuestos con la fórmula



40 en la que (X^5) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; (X^6) se selecciona entre alcóxido o arilóxido, uno cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono, haluro o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive. En un aspecto, (X^5) es un alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos de fracciones (X^5) incluyen, aunque sin limitación, etilo, propilo, n-butilo, sec-butilo o isobutilo, hexilo. En otro aspecto, (X^6) puede seleccionarse independientemente entre flúor o cloro. En otro aspecto más (X^6) puede ser cloro.

45 [0101] En la fórmula $\text{Al}(\text{X}^5)_n(\text{X}^6)_{3-n}$, n es un número de 1 a 3 inclusive y, normalmente, n es 3. El valor de n no está restringido a que sea un número entero, por lo tanto esta fórmula incluye compuestos de sesquihaluro u otros compuestos de agrupación de organoaluminio.

50 [0102] Generalmente, ejemplos de compuestos de organoaluminio que pueden usarse en esta invención incluyen, aunque sin limitación, compuestos de trialquilaluminio, compuestos de haluro de dialquilaluminio, compuestos de alcóxido de dialquilaluminio, compuestos de hidruro de dialquilaluminio y combinaciones de los mismos. Los ejemplos específicos de compuestos de organoaluminio que son útiles en esta invención incluyen, aunque sin limitación: trimetilaluminio (TMA); trietilaluminio (TEA); tripropilaluminio; etóxido de dietilaluminio, tributilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio; triisobutilaluminio y cloruro de dietilaluminio.

55 [0103] En un aspecto, la presente invención comprende poner en contacto previamente el compuesto de metaloceno, el compuesto de organocromo, o una combinación de los mismos, con al menos un compuesto de organoaluminio y un monómero de olefina para formar una mezcla puesta en contacto previamente, antes de poner en contacto esta mezcla puesta en contacto previamente con el soporte activador de óxido sólido para formar el catalizador activo. Cuando la composición catalítica se prepara de esta manera, normalmente, aunque no

necesariamente, una porción del compuesto de organoaluminio se añade a la mezcla puesta en contacto previamente y otra porción del compuesto de organoaluminio se añade a la mezcla puesta en contacto posteriormente preparada cuando la mezcla puesta en contacto previamente se pone en contacto con el activador de óxido sólido. Sin embargo, todo el compuesto de organoaluminio puede usarse para preparar el catalizador en la etapa de puesta en contacto previa o puesta en contacto posterior. Como alternativa, todos los componentes del catalizador pueden ponerse en contacto en una sola etapa.

[0104] Adicionalmente, puede usarse más de un compuesto de organoaluminio, en cualquiera de las etapas de puesta en contacto previa o puesta en contacto posterior. Cuando un compuesto de organoaluminio se añade en múltiples etapas, las cantidades de compuesto de organoaluminio desveladas aquí incluyen la cantidad total de compuesto de organoaluminio usada tanto en las mezclas puestas en contacto previamente como puestas en contacto posteriormente, y cualquier compuesto de organoaluminio adicional añadido al reactor de polimerización. Por lo tanto, las cantidades totales de compuestos de organoaluminio se desvelan independientemente de si se usa un solo compuesto de organoaluminio o más de un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto, el trietilaluminio (TEA) o triisobutilaluminio son compuestos de organoaluminio típicos usados en esta invención.

15 **Los Co-Catalizadores de Organocinc Opcionales**

[0105] Un aspecto de la invención abarca una composición catalítica que comprende al menos un compuesto de metalloceno, al menos un compuesto de organocromo, al menos un óxido sólido tratado químicamente, al menos un compuesto de organoaluminio y, opcionalmente, un co-catalizador de organocinc. El co-catalizador de organocinc empleado en la presente invención se selecciona entre un compuesto con la siguiente fórmula:



en la que (X^7) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; (X^8) se selecciona entre un hidrocarbilo, un alcóxido o un arilóxido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, haluro o hidruro. Por ejemplo, los co-catalizadores de organocinc opcionales incluyen, aunque sin limitación, dimetilcinc, dietilcinc, dipropilcinc, dibutilcinc, dineopentilcinc o di(trimetilsililmetil)cinc, incluyendo cualquier combinación de los mismos.

25 **El Monómero de Olefina**

[0106] Los reactivos insaturados que son útiles en los procesos de polimerización con composiciones catalíticas y procesos de esta invención incluyen normalmente compuestos de olefina que tienen de 2 a 30 átomos por molécula y que tienen al menos un doble enlace olefínico. Esta invención abarca procesos de homopolimerización que usan una sola olefina, tal como etileno o propileno, así como reacciones de copolimerización con al menos un compuesto olefínico diferente. En un aspecto de una reacción de copolimerización de etileno, los copolímeros de etileno comprenden una cantidad principal de etileno (> 50 por ciento en moles) y una cantidad minoritaria de comonómero (< 50 por ciento en moles) aunque esto no es un requisito. Los comonómeros que pueden copolimerizarse con etileno que pueden tener de tres a 20 átomos de carbono en su cadena molecular.

[0107] En esta invención pueden emplearse olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminales (α), internas, lineales, ramificadas, sustituidas, no sustituidas, funcionalizadas y no funcionalizadas. Por ejemplo, los compuestos insaturados típicos que pueden polimerizarse con los catalizadores de esta invención incluyen, aunque sin limitación, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales, los cuatro nonenos normales, los cinco decenos normales, y mezclas de dos o más cualquiera de los mismos. Las olefinas cíclicas y bicíclicas, incluyendo aunque sin limitación, ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno o norbornadieno, pueden polimerizarse también como se ha descrito anteriormente.

[0108] Cuando se desea un copolímero, el monómero de etileno puede copolimerizarse con un comonómero. Los ejemplos de comonómero incluyen, aunque sin limitación, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales, los cuatro nonenos normales o los cinco decenos normales. En otro aspecto, el comonómero puede seleccionarse entre 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno o estireno.

[0109] La cantidad de comonómero introducido en una zona de reacción para producir el copolímero generalmente es del 0,01 al 10 por ciento en peso de comonómero en base al peso total del monómero y el comonómero. En otro aspecto, la cantidad de comonómero introducido en una zona del reactor es del 0,01 al 5 por ciento en peso de comonómero y, en otro aspecto más, del 0,1 al 4 por ciento en peso de comonómero en base al peso total del monómero y el comonómero. Como alternativa, puede usarse una cantidad suficiente para dar las concentraciones descritas anteriormente en peso, en el copolímero producido.

[0110] Aunque no se pretende quedar ligado a esta teoría, en el caso de que se usen olefinas ramificadas, sustituidas o funcionalizadas como los reactivos, se cree que los impedimentos estéricos pueden obstaculizar y/o ralentizar el proceso de polimerización. De esta manera, la porción o porciones ramificadas y/o cíclicas de la olefina un tanto alejadas del doble enlace carbono-carbono no sería de esperar que obstaculizaran la reacción de la misma

manera en que podrían hacerlo los sustituyentes de las olefinas situados más cerca del doble enlace carbono-carbono. En un aspecto, al menos un reactivo para las composiciones catalíticas de esta invención es etileno, de manera que las polimerizaciones son homopolimerizaciones o copolimerizaciones con una olefina acíclica, cíclica, terminal, interna, lineal, ramificada, sustituida o no sustituida diferente. Además, las composiciones catalíticas de esta invención pueden usarse en la polimerización de compuestos de diolefina, incluyendo, aunque sin limitación, 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno y 1,5-hexadieno.

Preparación de la Composición Catalítica

[0111] Esta invención abarca una composición catalítica que comprende el producto de contacto de un compuesto de metaloceno, un compuesto de organocromo, al menos un óxido sólido tratado químicamente y al menos un compuesto de organoaluminio. En otro aspecto, esta invención abarca métodos de fabricación de la composición catalítica que abarca poner en contacto un compuesto de metaloceno, un compuesto de organocromo, al menos un óxido sólido tratado químicamente, y al menos un compuesto de organoaluminio, en cualquier orden. En este aspecto, una composición catalítica activa se obtiene cuando los componentes del catalizador se ponen en contacto en cualquier secuencia u orden.

[0112] En otro aspecto de esta invención, el compuesto de metaloceno, el compuesto de organocromo, o ambos, pueden ponerse en contacto previamente opcionalmente con un monómero olefínico, no necesariamente el monómero de olefina a polimerizar, y un co-catalizador de organoaluminio durante un primer periodo de tiempo antes de poner en contacto esta mezcla puesta en contacto previamente con el óxido sólido tratado químicamente. En un aspecto, el primer periodo de tiempo para el contacto, el tiempo de puesta en contacto previa, entre el compuesto o compuestos de metaloceno, el monómero olefínico y el compuesto de organoaluminio normalmente varía de 0,1 horas a 24 horas y de 0,1 a 1 hora. Los tiempos de puesta en contacto previa de 10 minutos o 30 minutos también son típicos.

[0113] En otro aspecto más de esta invención, una vez que la mezcla puesta en contacto previamente del compuesto de metaloceno, compuesto de organocromo, monómero de olefina y catalizador de organoaluminio se pone en contacto con el óxido sólido tratado químicamente, esta composición (que comprende adicionalmente el óxido sólido tratado químicamente) se denomina mezcla puesta en contacto posteriormente. Puede permitirse opcionalmente que la mezcla puesta en contacto posteriormente permanezca en contacto durante un segundo periodo de tiempo, el tiempo de puesta en contacto posterior, antes de iniciarse el proceso de polimerización. En un aspecto, los tiempos de puesta en contacto posterior entre la mezcla puesta en contacto previamente y el óxido sólido tratado químicamente pueden variar en tiempo de 0,1 horas a 24 horas. En otro aspecto, por ejemplo, los tiempos de puesta en contacto posterior de 0,1 horas a 1 hora son típicos.

[0114] En un aspecto, el compuesto de metaloceno, compuesto de organocromo y óxido sólido tratado se ponen en contacto juntos, durante 1 minuto a 24 horas, a temperaturas de 10 °C a 200 °C para formar una mezcla puesta en contacto previamente. Esta mezcla se pone en contacto después con el compuesto de organoaluminio para formar una mezcla puesta en contacto posteriormente.

[0115] La etapa de puesta en contacto previa, puesta en contacto posterior, o ambas, pueden aumentar la productividad del catalizador en comparación con la misma composición catalítica que se prepara sin puesta en contacto previa o posterior. Sin embargo, para esta invención no se requieren ni una etapa de puesta en contacto previa ni una etapa de puesta en contacto posterior.

[0116] La mezcla puesta en contacto posteriormente puede calentarse a una temperatura y durante una duración suficientes para permitir la adsorción, impregnación o interacción de la mezcla puesta en contacto previamente y el óxido sólido tratado químicamente, de manera que una porción de los componentes de la mezcla puesta en contacto previamente se inmoviliza, adsorbe o deposita sobre la misma. Por ejemplo, la mezcla puesta en contacto posteriormente puede calentarse entre 10 °C y 200 °C. Las temperaturas entre 20 °C y 95 °C son típicas si es que la mezcla se calienta.

[0117] En un aspecto, el óxido sólido tratado químicamente se calienta a una temperatura de 200 °C a 900 °C y durante un tiempo de 1 minuto a 100 horas. El óxido sólido tratado químicamente se pone en contacto después con al menos un compuesto de metaloceno, al menos un compuesto de organocromo, al menos un organoaluminio y al menos un monómero de olefina para formar una mezcla puesta en contacto posteriormente.

[0118] La proporción molar del compuesto de metaloceno al compuesto de organocromo puede ser de 100:1 a 1:100. En otro aspecto, la proporción molar del compuesto de metaloceno al compuesto de organocromo puede ser de 10:1 a 1:10 o de 5:1 a 1:5.

[0119] La proporción molar del compuesto de metaloceno al compuesto de organoaluminio puede ser de 1:100 a 1:1. En otro aspecto, la proporción molar del compuesto de metaloceno al compuesto de organoaluminio puede ser de 1:100 a 1:5 y, en otro aspecto, de 1:50 a 1:10. Estas proporciones molares reflejan la proporción de la cantidad total de compuesto de metaloceno a cantidad total de compuesto de organoaluminio tanto en la mezcla puesta en contacto previamente como en la mezcla puesta en contacto posteriormente combinadas.

[0120] Cuando se usa una etapa de puesta en contacto previa, generalmente, la proporción molar del monómero de olefina al compuesto de metaloceno combinada en la mezcla puesta en contacto previamente puede ser de 1:1 a 1:1000 o de 1:10 a 1:100.

5 [0121] En un aspecto adicional de esta invención, la proporción en peso del compuesto de metaloceno al óxido sólido tratado químicamente puede ser de 10:1 a 0,0001:1. En otro aspecto más de esta invención, la proporción en peso de compuesto de metaloceno al óxido sólido tratado químicamente puede ser de 1:1 a 0,001:1 y, en otro aspecto, de 0,1:1 a 0,001:1.

10 [0122] La proporción en peso del óxido sólido tratado químicamente al compuesto de organoaluminio puede variar de 1:10 a 100:1. En otro aspecto, la proporción en peso del óxido sólido tratado químicamente al compuesto de organoaluminio puede ser de 1:1 a 100:1 y, en otro aspecto más, de 1:1 a 10:1.

15 [0123] La cantidad de organoaluminio varía de 0,01 ppm a 1000 ppm en peso en base al peso del diluyente. En otro aspecto, el organoaluminio varía de 0,1 ppm a 500 ppm en peso en base al peso del diluyente, o de 1 ppm a 150 ppm. La proporción de óxido sólido tratado químicamente al diluyente será de 1:1.000.000 a 1:1000. La cantidad de compuesto de metaloceno varía de 0,001 ppm a 100 ppm en peso en base al peso del diluyente, o de 0,1 ppm a 50 ppm o, en otro aspecto, de 0,1 ppm a 10 ppm.

20 [0124] No se requieren aluminóxanos para formar la composición catalítica desvelada aquí, una característica que permite reducir los costes de producción del polímero. Por consiguiente, la presente invención puede usar compuestos de organoaluminio del tipo AlR_3 y un óxido sólido tratado químicamente en ausencia de aluminóxanos. Aunque no se pretende quedar ligado a teoría alguna, se cree que los compuestos de organoaluminio probablemente no activan el catalizador de metaloceno de la misma manera que un organoaluminóxano.

25 [0125] Adicionalmente, no se requieren compuestos de borato o $MgCl_2$ caros para formar la composición catalítica de esta invención, aunque compuestos de organocinc, $MgCl_2$ o cualquier combinación de los mismos pueden usarse opcionalmente en la composición catalítica de esta invención. Adicionalmente, en un aspecto, pueden usarse co-catalizadores tales como compuestos de organocinc o cualquier combinación de los mismos como co-catalizadores con el compuesto de metaloceno, en presencia o en ausencia del óxido sólido tratado químicamente, y en presencia o en ausencia de los compuestos de organoaluminio.

30 [0126] La actividad catalítica de la composición catalítica de esta invención normalmente es mayor de o igual a 100 gramos de polietileno por gramo de óxido sólido tratado químicamente por hora (abreviado $gP/(gCTSOH)$). En otro aspecto, la composición catalítica de esta invención puede estar caracterizada por una actividad mayor de o igual a 200 $gP/(gCTSOH)$ y, en otro aspecto, una actividad mayor de o igual a 300 $gP/(gCTSOH)$. Esta actividad se mide en condiciones de polimerización de suspensión, usando isobutano como el diluyente, y con una temperatura de polimerización de aproximadamente 90 °C, y una presión de etileno de 3,9 MPa (550 psig). El reactor no debería tener sustancialmente ninguna indicación de formación de descascarillado de la pared, recubrimiento u otras formas de ensuciamiento tras la realización de estas mediciones.

35 **Utilidad de la Composición Catalítica en los Procesos de Polimerización**

40 [0127] Las polimerizaciones que usan los catalizadores de esta invención pueden realizarse de cualquier manera conocida en la técnica. Dichos procesos que pueden polimerizar monómeros en polímero incluyen, aunque sin limitación, polimerizaciones en suspensión, polimerizaciones en fase gas, polimerizaciones en solución y combinaciones multi-reactor de las mismas. De esta manera, puede utilizarse cualquier zona de polimerización que se sabe en la técnica que produce polímeros que contienen olefina. Por ejemplo, un reactor agitado puede utilizarse para un proceso discontinuo, o la reacción puede realizarse continuamente en un reactor de bucle o un reactor agitado continuo. Normalmente, las polimerizaciones desveladas aquí se realizan usando un proceso de polimerización en suspensión en una zona de reacción en bucle. Los diluyentes adecuados usados en la polimerización en suspensión se conocen bien en la técnica e incluyen hidrocarburos que son líquidos en las condiciones de reacción. El término "diluyente", como se usa en esta divulgación, no necesariamente significa un material inerte, puesto que este término pretende incluir compuestos y composiciones que pueden contribuir al proceso de polimerización. Los ejemplos de hidrocarburos que pueden usarse como diluyentes incluyen, aunque sin limitación, ciclohexano, isobutano, n-butano, propano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Normalmente, el isobutano se usa como el diluyente en una polimerización en suspensión. Los ejemplos de esta tecnología se encuentran en las Patentes de Estados Unidos N^o 4.424.341; 4.501.885; 4.613.484; 4.737.280 y 5.597.892.

55 [0128] Los reactores de polimerización adecuados para la presente invención pueden comprender, al menos, un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación para catalizador o componentes del catalizador, al menos un sistema de reactor, al menos un sistema de recuperación de polímero o cualquier combinación adecuada de los mismos. Los reactores adecuados para la presente invención pueden comprender adicionalmente uno cualquiera o una combinación de un sistema de almacenamiento de catalizador, un sistema de extrusión, un sistema de enfriamiento, un sistema de reciclado de diluyente o un sistema de control. Dichos reactores pueden comprender la captación continua y reciclado directo de catalizador, diluyente y polímero.

Generalmente, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización y la retirada continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente.

5 [0129] En un aspecto de la invención, el sistema de reactor de polimerización puede comprender, al menos, un reactor de suspensión en bucle. Dichos reactores se conocen en la técnica y pueden comprender bucles verticales u horizontales. Dichos bucles pueden comprender un solo bucle o una serie de bucles. Los reactores de múltiples bucles pueden comprender bucles tanto verticales como horizontales. La polimerización en suspensión puede realizarse en un disolvente orgánico que puede dispersar el catalizador y el polímero. Los ejemplos de disolventes adecuados incluyen butano, hexano, ciclohexano, octano e isobutano. El monómero, disolvente y catalizador y cualquier comonómero se alimentan continuamente a un reactor de bucle donde ocurre la polimerización. La polimerización puede ocurrir a temperaturas y presiones bajas. El efluente del reactor puede someterse a vaporización instantánea para retirar la resina sólida.

10 [0130] En otro aspecto más de esta invención, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor en fase gas. Dichos sistemas pueden emplear una corriente de reciclado continua que contiene uno o más monómeros que se hacen circular continuamente a través del lecho fluidizado en presencia del catalizador en condiciones de polimerización. La corriente de reciclado puede extraerse del lecho fluidizado y volver a reciclarse al reactor. Simultáneamente, el producto polimérico puede extraerse del reactor y puede añadirse un monómero nuevo o reciente para reemplazar al monómero polimerizado. Dichos reactores en fase gas pueden comprender un proceso para polimerización en fase gas multietapa de olefinas, en el que las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gaseosa independientes, mientras que se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización.

15 [0131] En otro aspecto más de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor tubular. Los reactores tubulares pueden fabricar polímeros por iniciación por radicales libres o empleando los catalizadores usados normalmente para polimerización por coordinación. Los reactores tubulares pueden tener diversas zonas donde se añaden el monómero reciente, los iniciadores o los catalizadores. El monómero puede quedar atrapado en la corriente gaseosa inerte e introducirse en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes del catalizador pueden quedar atrapados en una corriente gaseosa y ser introducidos en otra zona del reactor. Las corrientes de gas se entremezclan para la polimerización. Puede emplearse calor y presión apropiadamente para obtener condiciones óptimas de la reacción de polimerización.

20 [0132] En otro aspecto de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en solución. Durante la polimerización en solución, el monómero se pone en contacto con la composición catalítica mediante agitación adecuada u otros medios. Puede emplearse un vehículo que comprende un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, el monómero puede llevarse a la fase vapor en contacto con el producto de reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una solución de polímero en un medio de reacción. La agitación puede emplearse durante la polimerización para obtener un mejor control de la temperatura y mantener mezclas de polimerización uniformes por toda la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de polimerización. La polimerización puede efectuarse de una manera discontinua o de una manera continua. El reactor puede comprender una serie de al menos un separador que emplea alta presión y baja presión para separar el polímero deseado.

25 [0133] En un aspecto adicional de la invención, el sistema de reactor de polimerización puede comprender la combinación de dos o más reactores. La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir diversas fases en al menos dos reactores de polimerización interconectados por un dispositivo de transferencia que hace posible transferir los polímeros resultantes del primer reactor de polimerización al interior del segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de operación de los otros reactores. Como alternativa, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia manual de polímero de un reactor a los reactores posteriores para que continúe la polimerización. Dichos reactores pueden incluir cualquier combinación incluyendo, aunque sin limitación, reactores de múltiples bucles, reactores de gas múltiples, una combinación de reactores de bucle y gas, una combinación de reactores de autoclave o reactores de solución con reactores de gas o bucle, reactores de solución múltiples o reactores de autoclave múltiples.

30 [0134] La temperatura de polimerización para esta invención normalmente varía de 60 °C a 280 °C, con una temperatura de reacción de polimerización que más normalmente funciona entre 70 °C y 110 °C.

35 [0135] La reacción de polimerización normalmente ocurre en una atmósfera inerte, es decir, en una atmósfera sustancialmente libre de oxígeno en condiciones sustancialmente anhidras, por tanto, en ausencia de agua a medida que empieza la reacción. Por lo tanto, normalmente se emplea una atmósfera inerte y seca, por ejemplo de nitrógeno seco o argón seco, en el reactor de polimerización.

40 [0136] La presión de la reacción de polimerización puede ser cualquier presión que no afecte negativamente a la

reacción de polimerización, y normalmente se realiza a una presión mayor que las presiones de pretratamiento. Generalmente, las presiones de polimerización son de presión atmosférica a 7 MPa (1000 psig), más normalmente de 0,45 MPa (50 psig) a 5,6 MPa (800 psig). Adicionalmente, puede usarse hidrógeno en el proceso de polimerización de esta invención para controlar el peso molecular del polímero.

- 5 [0137] Después de que los polímeros se hayan producido, pueden formarse en diversos artículos incluyendo, aunque sin limitación, recipientes domésticos, utensilios, productos laminares, tambores, tanques de combustible, tuberías, geomembranas y revestimientos. Los diversos procesos pueden formar estos artículos. Normalmente, se añaden aditivos y modificadores al polímero para proporcionar los efectos deseados. Usando la invención descrita aquí, es probable producir artículos a menor coste, mientras que se mantiene la mayor parte o todas las propiedades
- 10 únicas de los polímeros producidos con los catalizadores de metaloceno-organocromo.

Comparación de Resinas con Catalizador de Metaloceno, Organocromo y Metaloceno-Organocromo

- [0138] La Figura 1 ilustra las polidispersidades de las resinas obtenidas a partir de un catalizador de dicloruro de bis(*n*-butilciclopentadienil)zirconio (Ejemplo 4), un catalizador de dicumeno cromo (Ejemplo 3) y una combinación de catalizador de dicloruro de bis(*n*-butilciclopentadienil)zirconio/dicumeno cromo (Ejemplo 5). Como se ve en la Figura
- 15 1, la resina producida a partir de metaloceno (Ejemplo 4) presenta una distribución de peso molecular más estrecha, mientras que la resina de control producida a partir de organocromo (Ejemplo 3) muestra la distribución de peso molecular más ancha. En comparación, la resina producida a partir de metaloceno-organocromo (Ejemplo 5) presenta una distribución de peso molecular intermedia. La resina producida a partir de metaloceno-organocromo estaba caracterizada por un índice de fusión de alta carga (IFAC) de aproximadamente 0,275 g/10 min y una polidispersidad de aproximadamente 64,5. La Figura 1 muestra que la combinación de catalizador de metaloceno-organocromo contiene elementos de ambos precursores. La resina de metaloceno-organocromo muestra un alto pico central debido al componente de metaloceno y colas anchas en ambos lados de PM alto y bajo debidas al componente de cromo.

- [0139] La Figura 2 ilustra las polidispersidades de resinas obtenidas a partir de un catalizador de dicloruro de bis(*n*-butilciclopentadienil)zirconio (Ejemplo 4), un catalizador de cromoceno (Ejemplo 7) y una combinación de catalizador de dicloruro de bis(*n*-butilciclopentadienil)zirconio/cromoceno (Ejemplo 8). La Figura 2 muestra que la combinación de catalizador de metaloceno-organocromo contiene elementos de ambos precursores. El catalizador de cromoceno contribuye a la cola de alto peso molecular de la resina producida a partir de metaloceno-organocromo

- [0140] Aunque puede usarse cualquier método, dispositivo y material similares o equivalentes a los aquí descritos en la realización práctica o ensayo de la invención, aquí se describen los métodos, dispositivos y materiales típicos.

- [0141] Para cualquier compuesto particular desvelado aquí, cualquier estructura general presentada también abarca todos los isómeros conformacionales, regioisómeros y estereoisómeros que pueden surgir de un conjunto particular de sustituyentes. La estructura general también abarca todos los enantiómeros, diaestereómeros y otros isómeros ópticos, sean formas enantioméricas o racémicas, así como mezclas de estereoisómeros, según lo requiera el
- 35 contexto.

[0142] La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

- [0143] En los siguientes ejemplos, a menos que se especifique otra cosa, las síntesis y preparaciones descritas en los mismos se realizaron en una atmósfera inerte, tal como nitrógeno y/o argón. Los disolventes se adquirieron de fuentes comerciales y normalmente se secaron antes de su uso. A menos que se especifique de otra manera, los reactivos se obtuvieron de fuentes comerciales.
- 40

Métodos Generales de Ensayo

Densidad

- [0144] La densidad (g/cc) se midió sobre una muestra moldeada por compresión, enfriada a aproximadamente 15 °C por hora, y acondicionada durante aproximadamente 40 horas a temperatura ambiente de acuerdo con ASTM D-1505-68 y ASTM D-1928, procedimiento C.
- 45

Índice de fusión

[0145] El índice de fusión (IF, g/10 min) se midió de acuerdo con ASTM D-1238, Condición 190/2,16 (190 °C, 2,16 kg).

Índice de Fusión a Alta Carga

- [0146] El índice de fusión a alta carga (IFAC, g/10 min) se determinó de acuerdo con ASTM D-1238, Condición 190/2,16 (190 °C, 2,16 kg).
- 50

Peso Molecular y Distribución del Peso Molecular

[0147] Los datos de peso molecular (P_m) y distribución de peso molecular se obtuvieron usando un cromatógrafo de permeación en gel Waters 150 CV con triclorobenceno (TCB) como el disolvente, con un caudal de 1 ml/min a una temperatura de 140 °C. Se usó 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) a una concentración de 1,0 g/l como un estabilizador en el TCB. Se usó un volumen de inyección de 220 l con una concentración nominal de polímero de 0,3 g/l (a temperatura ambiente). La disolución de la muestra en TCB estabilizado se realizó calentado de 160 a 170 °C durante 20 horas con agitación moderada ocasional. Se usaron dos columnas Waters HT-6E (7,8 x 300 mm). Las columnas se calibraron con un patrón de polietileno lineal ancho (resina Marlex®. BHB 5003) para el que se había determinado el peso molecular.

10 EJEMPLO COMPARATIVO 1*Preparación del Soporte de Sílice-Alúmina Fluorurada*

[0148] La sílice-alúmina se obtuvo de Grace Davison, una división de W.R. Grace and Company, como MS 13-110, que contenía aproximadamente un 13% de alúmina y aproximadamente un 87% de sílice. La sílice-alúmina tenía un volumen de poros de aproximadamente 1,2 cc/g y un área superficial de aproximadamente 450 m²/g. La sílice-alúmina se impregnó con aproximadamente 0,1 g de bifluoruro de amonio por gramo del soporte. El bifluoruro de amonio se aplicó en forma de una solución acuosa. El polvo húmedo resultante se secó durante aproximadamente 16 horas a aproximadamente 110 °C. Se pusieron diez gramos de la sílice-alúmina fluorurada en un tubo de cuarzo de 4,4 cm (1,75 pulgadas), equipado con un disco de cuarzo sinterizado en el fondo. Se sopló aire o nitrógeno, secado haciéndolo pasar a través de una columna de tamiz molecular de 13 x, hacia arriba a través del disco a una velocidad lineal de aproximadamente 0,045 m³ a aproximadamente 0,051 m³ (1,6 a 1,8 pies cúbicos) normales por hora. Un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo se conectó después y la temperatura se subió a aproximadamente 400 °C/h a 450 °C y se mantuvo a aproximadamente 450 °C durante 3 horas. La sílice-alúmina fluorurada calcinada se recogió y almacenó en nitrógeno seco.

EJEMPLO COMPARATIVO 2**25** *Preparación del Catalizador de Dicumeno Cromo*

[0149] Se preparó sílice-alúmina fluorurada como se ha descrito en el Ejemplo 1. Se descubrió que la sílice-alúmina fluorurada tenía un área superficial de aproximadamente 300 m²/g y un volumen de poros de aproximadamente 1,1 cc/g. El dicumeno cromo (0) se impregnó sobre este soporte de sílice-alúmina fluorurada a partir de una solución de heptano en una cantidad igual al 1% en peso de cromo en base al peso del soporte. El heptano después se retiró por evaporación del soporte en una atmósfera de nitrógeno fluyente, mientras que el catalizador se calentó a aproximadamente 50 °C.

EJEMPLO COMPARATIVO 3*Ensayo de Polimerización Usando el Catalizador de Dicumeno Cromo*

[0150] A un reactor de acero seco, de 2,2 l, a aproximadamente 90 °C, se le cargaron 0,5827 g de catalizador preparado como en el Ejemplo 2. El reactor estaba equipado con un agitador marino que funcionaba a aproximadamente 400 rpm y estaba rodeado por una camisa de acero que contenía 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 la camisa, lo que permitía un control de temperatura de aproximadamente 0,5 °C. Se permitió que el ensayo transcurriera a una presión de etileno de aproximadamente 3,9 MPa (550 psig), una temperatura de aproximadamente 90 °C, usando isobutano como un diluyente. A medida que se consumía el etileno, fluía más etileno al interior para mantener la presión. La actividad se observó registrando el flujo de etileno al interior del reactor para mantener la presión establecida. Después del tiempo asignado, el flujo de etileno se detuvo y el reactor se despresurizó lentamente y se abrió para recuperar un polímero en polvo granular. En todos los casos el reactor estaba limpio, sin indicación de ningún descascarillado de la pared, recubrimiento u otras formas de ensuciamiento. El polímero en polvo se retiró después y se pesó. Después de despresurizar el reactor, se recuperaron 83 gramos de polímero. Este polímero tenía un índice de fusión de cero y un IFAC de 5,83. La densidad era de 0,9540 y el peso molecular (P_m) era 948.000 g/mol. La polidispersidad fue 243.

EJEMPLO COMPARATIVO 4*Ensayo de Polimerización Usando el Catalizador de Dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio*

[0151] La sílice-alúmina fluorurada usada se preparó como se ha descrito en el Ejemplo 1. A un reactor de acero seco de 2,2 l, se le cargaron 0,1585 gramos de sílice-alúmina fluorurada seguido de 2 ml de una solución al 0,5% en peso de dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio en tolueno en peso. Se añadió una cantidad de 600 ml de isobutano, después 0,5 ml de trietilaluminio (1 M en heptano) y, finalmente, otros 600 ml de isobutano. La temperatura del reactor se elevó a 90 °C y después se añadió etileno a 3,9 MPa (550 psig). Después de 1 hora la reacción se detuvo como en el caso anterior, y se recuperaron 271 gramos de polietileno. El polímero tenía un índice

de fusión de 0,21 y un índice de fusión de alta carga de 3,48. La densidad fue 0,9478 g/cc. El peso molecular (Pm) fue 184.000 g/mol y la polidispersidad (Pm/Mn) fue 2,7.

EJEMPLO COMPARATIVO 5

5 *Ensayo de Polimerización Usando la Combinación de Dicloruro de bis(*n*-butilciclopentadienil)zirconio/ Catalizador dicumeno cromo*

10 [0152] En este ensayo, se cargaron 0,2969 gramos de la composición catalítica preparada en el Ejemplo 2 a un reactor de acero seco, de 2,2 l, seguido de 2 ml de una solución de tolueno que contenía aproximadamente un 0,5% de dicloruro de bis(*n*-butilciclopentadienil)zirconio en peso. Se añadieron 600 ml de isobutano, después 0,5 ml de trietilaluminio (1 M en heptano) y finalmente otros 600 ml de isobutano. La temperatura del reactor se elevó a 90 °C y después se añadió etileno a 3,9 MPa (3,9 MPa (550 psig)). Después de 87 minutos la reacción se detuvo y se retiraron 58 g de polvo de polietileno seco del reactor. Tenía un índice de fusión de cero, un índice de fusión de alta carga de 0,3 y una densidad de 0,9497. La densidad volumétrica era 0,393 g/cc, aproximadamente dos veces el valor normal obtenido sin la adición de cromo.

15 [0153] Se descubrió que este material tenía un peso molecular medio en peso de 1.164.000 g/mol y una polidispersidad (Pm/Mn) de 70,3.

EJEMPLO COMPARATIVO 6

Preparación del Catalizador de Cromoceno

20 [0153] La sílice-alúmina fluorurada usada se preparó como se ha descrito en el Ejemplo 1. El cromoceno se impregnó sobre esta sílice-alúmina fluorurada a partir de una solución de heptano a una cantidad igual al 1% en peso de cromo, en base al peso del soporte. El heptano se retiró después por evaporación del soporte en una atmósfera de nitrógeno fluido, mientras que el catalizador se calentó a aproximadamente 50 °C.

EJEMPLO COMPARATIVO 7

Ensayo de Polimerización Usando el Catalizador de Cromoceno

25 [0154] A un reactor de acero seco, de 2,2 l, se le cargaron 0,3200 gramos del catalizador preparado en el Ejemplo 6. La temperatura del reactor se elevó a 90 °C y después se añadió etileno a 3,9 MPa (550 psig). Después de 48 minutos se tomaron 10 g de PE del reactor. Este polímero tenía un índice de fusión de cero y un índice de fusión de alta carga de cero. La densidad del polímero era de 0,9411 g/cc. Se descubrió que el polímero tenía un peso molecular (Pm) igual a 2.117.000 g/mol y una polidispersidad (Pm/Mn) igual a 25,6.

EJEMPLO 8

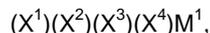
30 *Ensayo de Polimerización Usando un Dicloruro/ de bis(*n*-butilciclopentadienil)zirconio/ Catalizador de cromoceno*

35 [0155] En este ensayo, se cargaron 0,0819 gramos de la composición catalítica preparada en el Ejemplo 6 a un reactor de acero seco, de 2,2 l, seguido de 2 ml de una solución de tolueno que contenía aproximadamente un 0,5% de dicloruro de bis(*n*-butilciclopentadienil)zirconio en peso. Se añadieron 600 ml de isobutano, después 0,5 ml de trietilaluminio (1 M en heptano) y finalmente otros 600 ml de isobutano. La temperatura del reactor se elevó a 90 °C y después se añadió etileno a 3,9 MPa (550 psig). Después de 61 minutos la reacción se detuvo y se retiraron 66 g de polvo de polietileno seco del reactor. El polímero tenía un índice de fusión de cero, un índice de fusión de alta carga de 1,16 y una densidad de 0,9482 g/cc. Se descubrió que el polímero tenía un peso molecular (Pm) igual a 412.000 g/mol y una polidispersidad (Pm/Mn) igual a 8,4.

REIVINDICACIONES

1. Una composición catalítica que comprende el producto de contacto de al menos un compuesto de metaloceno, al menos un compuesto de organocromo, al menos un óxido sólido tratado químicamente y al menos un compuesto de organoaluminio en la que:

5 a) el compuesto de metaloceno tiene la siguiente fórmula:



en la que en la que M^1 es titanio, zirconio o hafnio;

en la que (X^1) es un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido o un fluorenilo sustituido;

10 en la que los sustituyentes en (X^1) son grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y cíclicos, grupos sililo, grupos haluro de alquilo, haluros, grupos organometálicos, grupos fósforo, grupos nitrógeno, grupos silicio, grupos boro, grupos germanio o hidrógeno;

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

15 en la que (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 alquilóxido, un grupo alquilóxido sustituido, un grupo arilóxido, un grupo arilóxido sustituido, un grupo organometálico o un grupo organometálico sustituido;

20 en la que (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 alquilóxido, un grupo alquilóxido sustituido, un grupo arilóxido, un grupo arilóxido sustituido, un grupo organometálico o un grupo organometálico sustituido;

25 en la que los sustituyentes en (X^2) son grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos, grupos sililo, grupos haluro de alquilo, haluros, grupos organometálicos, grupos fósforo, grupos nitrógeno, grupos fosfido, grupos boro, grupos germanio o hidrógeno; y

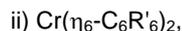
30 en la que al menos un sustituyente en (X^2) puede ser un grupo de enlace que conecta (X^1) y (X^2) ;

b) el compuesto de organocromo es un compuesto que tiene la siguiente fórmula:



35 en la que R es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y

en la que n es un número entero de 2 a 4 inclusive; o

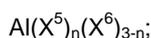


en la que R' independientemente es hidrógeno o un radical alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;

40 c) el óxido sólido tratado químicamente comprende el producto de contacto calcinado de al menos un compuesto de óxido sólido con al menos un compuesto de fuente de anión aceptor de electrones; en el que el anión aceptor de electrones se selecciona entre fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluorofosfato, fluorosulfato, o cualquier combinación de los mismos;

45 y en la que la composición catalítica no contiene aluminóxanos, organoboros y compuesto iónicos ionizantes.

2. La composición catalítica de la reivindicación 1, en la que el compuesto de organoaluminio tiene la siguiente fórmula:



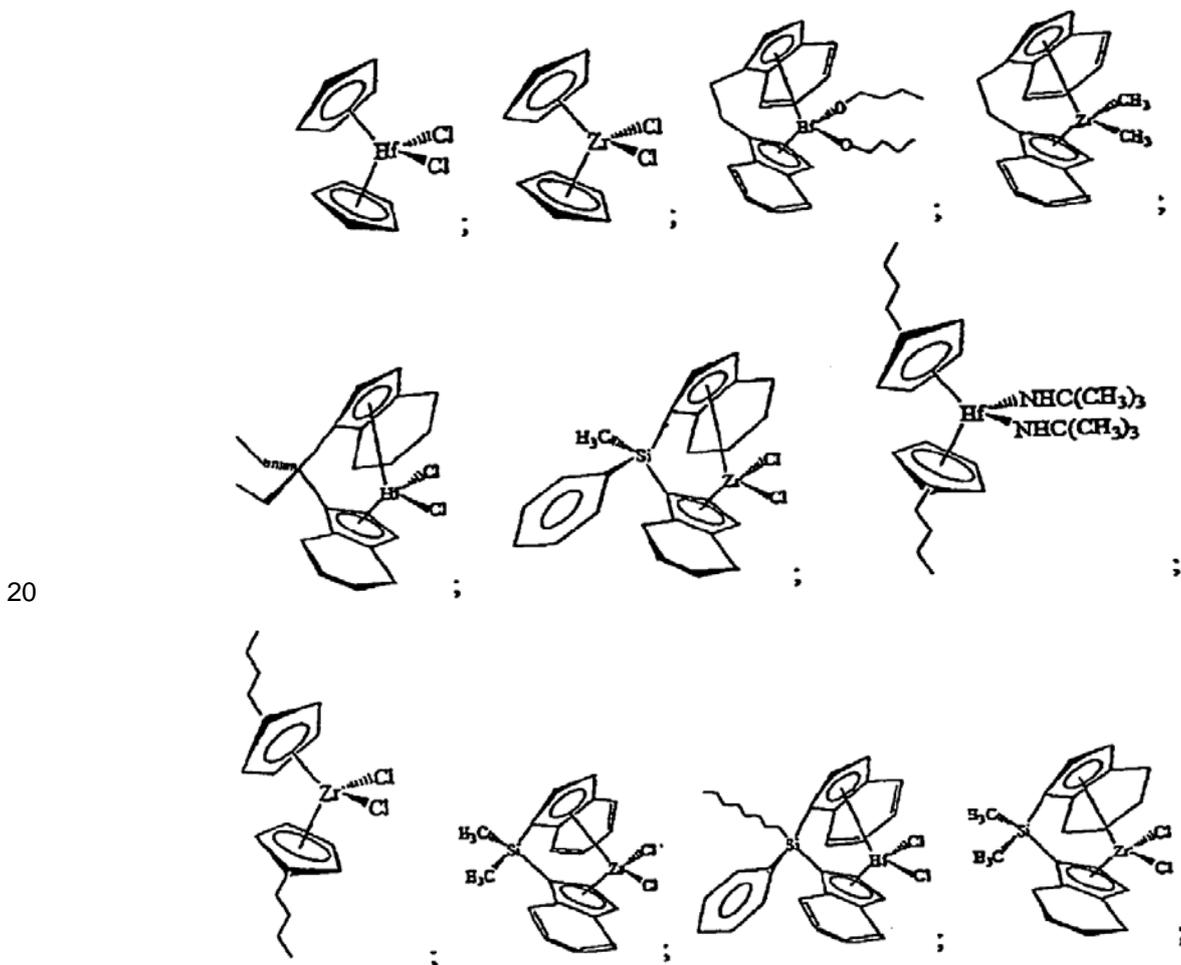
en la que (X^5) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a unos 20 átomos de carbono; (X^6) es un alcóxido o arilóxido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un haluro o un hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive.

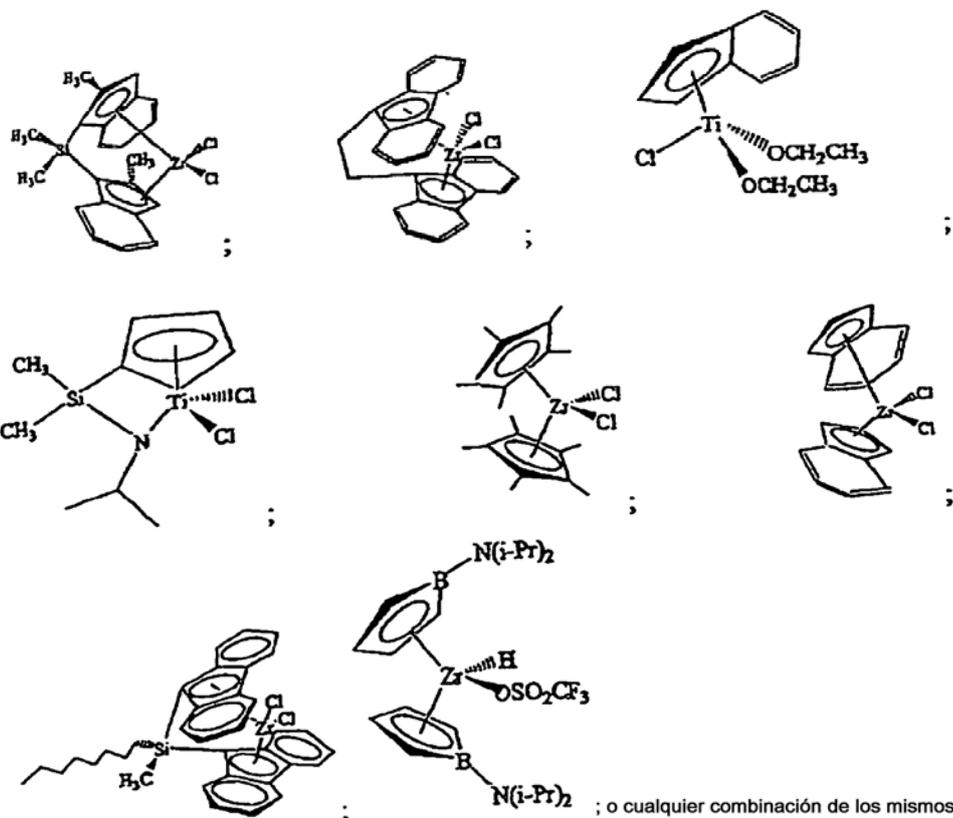
3. La composición catalítica de la reivindicación 1, en la que el óxido sólido es sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolitungstato, titania, zirconia, magnesia, boria, óxido de cinc, cualquier óxido mixto de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos; y el al menos un compuesto de fuente de anión aceptor de electrones es un fluoruro, un cloruro, un bromuro, un fosfato, un triflato, un bisulfato, un sulfato, cualquier sal de los mismos, cualquier ácido de los mismos o cualquier combinación de los mismos.

4. La composición catalítica de la reivindicación 1, en la que el al menos un compuesto de metalloceno es:

10 dicloruro de bis(ciclopentadienil)hafnio; 1,2-etanodilbis(η^5 -1-indenil)di-*n*-butoxihafnio; 1,2-etanodilbis(η^5 -1-indenil)dimetilzirconio; dicloruro de 3,3-pentanodilbis(η^5 -4,5,6,7-tetrahydro-1-indenil)hafnio; dicloruro de metilfenilsililbis(η^5 -4,5,6,7-tetrahydro-1-indenil)zirconio; bis(*n*-butilciclopentadienil)bis(di-*t*-butilamido)hafnio; dicloruro de bis(*n*-butilciclopentadienil)zirconio; dicloruro de dimetilsililbis(1-indenil)zirconio; dicloruro de octilfenilsililbis(1-indenil)hafnio; dicloruro de dimetilsililbis(η^5 -4,5,6,7-tetrahydro-1-indenil)zirconio; dicloruro de dimetilsililbis(2-metil-1-indenil)zirconio; dicloruro de 1,2-etanodilbis(9-fluorenil)zirconio; cloruro de indenil dietoxi titanio (IV); dicloruro de (isopropilamidodimetilsilil) ciclopentadieniltitanio; dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)zirconio; dicloruro de bis(indenil)zirconio; dicloruro de bis(indenil)zirconio; dicloruro de metiloctilsilil bis(9-fluorenil)zirconio; trifluorometilsulfonato de bis-[1-(*N,N*-diisopropilamino)boratobenceno]hidrido zirconio; o cualquier combinación de los mismos.

5. La composición catalítica de la reivindicación 1, en la que el al menos un compuesto de metalloceno es:





6. La composición catalítica de la reivindicación 1, en la que el al menos un compuesto de organocromo es:

- 5 bisbenceno cromo (0); dicumeno cromo (0); bis(mesitileno cromo (0); bisciclopentadienilcromo (cromoceno); bis(metilciclopentadienil)cromo (II); bis(1,3-bis(trimetilsilil)alil)cromo (II); bis(trimetilsililmetil)cromo (II); bis(2,5-dimetilpentadienil)cromo (II); ((tetrametilciclopentadienil)(t-butilamino)dimetilsilil)(trimetilsililmetil)cromo (II); dialil cromo (II); aducto de (pentametilciclopentadienil)bis(bencil)cromo (II) y piridina; trialil cromo (III); tris(bis(trimetilsilil)metil)cromo (III); (pentametilciclopentadienil) bis(trimetilsililmetil)cromo (III); tetraalilcromo (IV); tetrametilcromo (IV); tetraquis(bencil)cromo (IV); tetraquis-neopentil cromo (IV); tetraquis(trimetilsililmetil)cromo (IV); tetraquis(isopropil)cromo (IV); tetraquis(2-fenil-2-metilpropil)cromo (IV);
10 o cualquier combinación de los mismos.

7. La composición catalítica de la reivindicación 1, en la que el al menos un compuesto de organocromo es:

$\text{Cr}(\text{t-butil})_4$; $\text{Cr}(\text{CH}_2\text{CPh}_3)_4$; $\text{Cr}(\text{MeC}_6\text{H}_5)_2$; $\text{Cr}(\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2$; $\text{CR}(\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)_2$; $\text{Cr}(\text{C}_6\text{Me}_6)_2$; $\text{Cr}(\eta^6\text{-naftaleno})_2$; regioisómeros de los mismos, estereoisómeros de los mismos o cualquier combinación de los mismos.

15 8. La composición catalítica de la reivindicación 1, en la que:

- a) el al menos un compuesto de metalloceno es dicloruro de bis(*n*-butilciclopentadienil)zirconio; dicloruro de bis(indenil)zirconio; dicloruro de dimetilsililbis(1-indenil)zirconio; o dicloruro de metiloctilsilil bis(9-fluorenil)zirconio;
- b) el al menos un compuesto de organocromo es dicumeno cromo (0); bisbenceno cromo (0); o cromoceno;
- 20 c) el al menos un óxido sólido tratado químicamente calcinado es sílice-alúmina fluorurada o aluminofosfato fluorurado;
- d) el al menos un compuesto de organoaluminio es trietilaluminio o triisobutilaluminio.

9. La composición catalítica de la reivindicación 1, en la que el al menos un óxido sólido tratado químicamente calcinado es alúmina fluorurada, alúmina clorurada, alúmina bromurada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorurada, sílice-alúmina clorurada, sílice-alúmina bromurada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia fluorurada, sílice-zirconia clorurada, sílice-zirconia bromurada, sílice-zirconia sulfatada o cualquier combinación de los mismos.

10. La composición catalítica de la reivindicación 1, en la que el al menos un óxido sólido tratado químicamente calcinado comprende adicionalmente un metal o ión metálico que es cinc, níquel, vanadio, plata, cobre, galio,

estaño, tungsteno, molibdeno o cualquier combinación de los mismos.

5 11. La composición catalítica de la reivindicación 1, en la que el al menos un compuesto de fuente de anión aceptor de electrones es un anión aceptor de electrones, una sal de un anión aceptor de electrones, un ácido de un anión aceptor de electrones, una combinación de dos o más aniones aceptores de electrones, una combinación de dos o más sales de un anión aceptor de electrones, una combinación de dos o más ácidos de un anión aceptor de electrones, o cualquier combinación de los mismos.

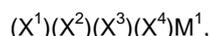
12. La composición catalítica de la reivindicación 11, en la que el anión aceptor de electrones es fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, o cualquier combinación de los mismos.

10 13. La composición catalítica de la reivindicación 1, en la que la proporción en peso del al menos un compuesto de organoaluminio a el al menos un óxido sólido tratado químicamente es de 1:10 a 100:1.

14. La composición catalítica de la reivindicación 1, en la que el compuesto de organoaluminio es trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, etóxido de dietilaluminio, tri-n-butilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, triisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, o cualquier combinación de los mismos.

15 15. Un método de fabricación de una composición catalítica que comprende poner en contacto al menos un compuesto de metaloceno, al menos un compuesto de organocromo, al menos un óxido sólido tratado químicamente y al menos un compuesto de organoaluminio, en el que

a) el compuesto de metaloceno tiene la siguiente fórmula:



en la que en la que M^1 es titanio, zirconio o hafnio;

20 en la que (X^1) es un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido o un fluorenilo sustituido;

en la que los sustituyentes en (X^1) son grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y cíclicos, grupos sililo, grupos haluro de alquilo, haluros, grupos organometálicos, grupos fósforo, grupos nitrógeno, grupos silicio, grupos boro, grupos germanio o hidrógeno;

25 en la que al menos un sustituyente en (X^1) puede ser un grupo de enlace que conecta (X^1) y (X^2) ;

30 en la que (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 alquilóxido, un grupo alquilóxido sustituido, un grupo arilóxido, un grupo arilóxido sustituido, un grupo organometálico o un grupo organometálico sustituido;

35 en la que (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 alquilóxido, un grupo alquilóxido sustituido, un grupo arilóxido, un grupo arilóxido sustituido, un grupo organometálico o un grupo organometálico sustituido;

40 en la que los sustituyentes en (X^2) son grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos, grupos sililo, grupos haluro de alquilo, haluros, grupos organometálicos, grupos fósforo, grupos nitrógeno, grupos fosfido, grupos boro, grupos germanio o hidrógeno; y

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

45 b) el compuesto de organocromo es un compuesto que tiene la siguiente fórmula:

i) CrR_n ,

en la que R es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y

en la que n es un número entero de 2 a 4 inclusive; o

ii) $Cr(\eta_6-C_6R'_6)_2$,

en la que R' independientemente es hidrógeno o un radical alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;

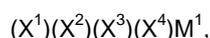
- 5 c) el óxido sólido tratado químicamente comprende el producto de contacto calcinado de al menos un compuesto de óxido sólido con al menos un compuesto de fuente de anión aceptor de electrones; en el que el anión aceptor de electrones se selecciona entre fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluorofosfato, fluorosulfato, o cualquier combinación de los mismos;

y en la que la composición catalítica no contiene aluminóxanos, organoboros y compuesto iónicos ionizantes.

16. Un método de polimerización de olefinas que comprende poner en contacto al menos un tipo de monómero de olefina con una composición catalítica en condiciones de polimerización,

- 10 en el que la composición catalítica comprende el producto de contacto de al menos un compuesto de metaloceno, al menos un compuesto de organocromo, al menos un óxido sólido tratado químicamente y al menos un compuesto de organoaluminio, en el que:

a) el compuesto de metaloceno tiene la siguiente fórmula:



- 15 en la que en la que M¹ es titanio, zirconio o hafnio;

en la que (X¹) es un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, un ciclopentadienilo sustituido, un indenilo sustituido o un fluorenilo sustituido;

- 20 en la que los sustituyentes en (X¹) son grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y cíclicos, grupos sililo, grupos haluro de alquilo, haluros, grupos organometálicos, grupos fósforo, grupos nitrógeno, grupos silicio, grupos boro, grupos germanio o hidrógeno;

en la que al menos un sustituyente en (X¹) puede ser un grupo de enlace que conecta (X¹) y (X²);

- 25 en la que (X³) y (X⁴) 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 alquilóxido, un grupo alquilóxido sustituido, un grupo arilóxido, un grupo arilóxido sustituido, un grupo organometálico o un grupo organometálico sustituido;

- 30 en la que (X²) 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 alquilóxido, un grupo alquilóxido sustituido, un grupo arilóxido, un grupo arilóxido sustituido, un grupo organometálico o un grupo organometálico sustituido;

- 35 en la que los sustituyentes en (X²) son grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinaciones de grupos alifáticos y grupos cíclicos, grupos sililo, grupos haluro de alquilo, haluros, grupos organometálicos, grupos fósforo, grupos nitrógeno, grupos fosfido, grupos boro, grupos germanio o hidrógeno; y

- 40 en la que al menos un sustituyente en (X²) puede ser un grupo de enlace que conecta (X¹) y (X²);

b) el compuesto de organocromo es un compuesto que tiene la siguiente fórmula:

i) CrR_n,

en la que R es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y

en la que n es un número entero de 2 a 4 inclusive; o

- 45 ii) Cr(η₆-C₆R'₆)₂,

en la que R' independientemente es hidrógeno o un radical alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;

c) el óxido sólido tratado químicamente comprende el producto de contacto calcinado de al menos un compuesto de óxido sólido con al menos un compuesto de fuente de anión aceptor de electrones; en el que

el anión aceptor de electrones se selecciona entre fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluorofosfato, fluorosulfato, o cualquier combinación de los mismos;

y en la que la composición catalítica no contiene aluminóxanos, organoboros y compuesto iónicos ionizantes.

- 5 17. El método de la reivindicación 16, en el que la composición catalítica se pone en contacto con etileno y al menos otra olefina que es 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno o 3-hepteno.
18. El método de la reivindicación 16, en el que la composición catalítica se pone en contacto con etileno y 1-hexeno.
- 10 19. El método de la reivindicación 16, en el que la composición catalítica se pone en contacto con etileno.

FIGURA 1

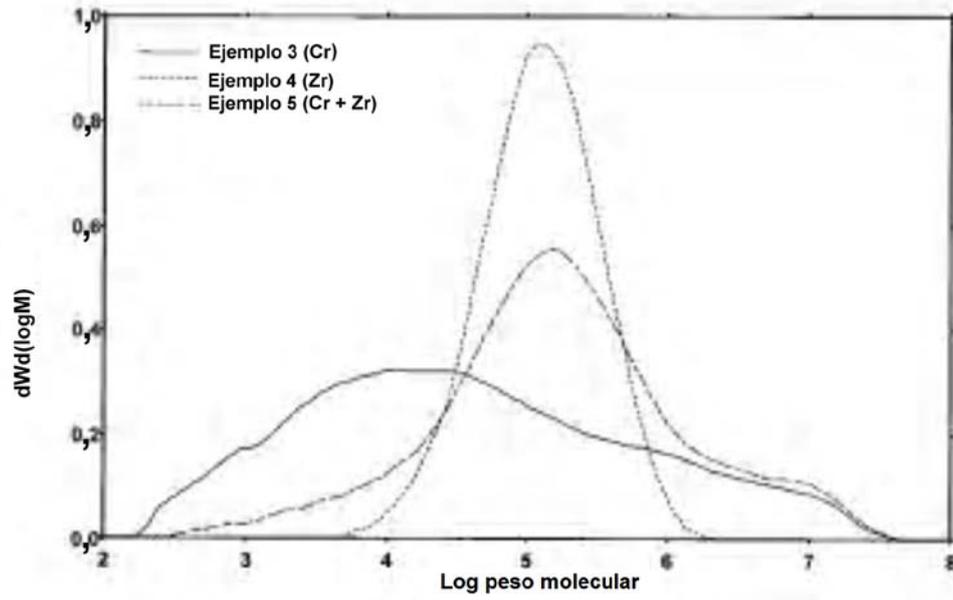


FIGURA 2

