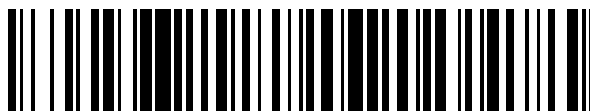


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 408 122**

51 Int. Cl.:

**C08F 4/02** (2006.01)

**C08F 4/6592** (2006.01)

**C08F 10/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.11.2004 E 04821144 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2013 EP 1709085**

54 Título: **Activador soportado para catalizador de polimerización.**

30 Prioridad:

**07.01.2004 US 753153**

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

**18.06.2013**

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.**

**(100.0%)**

**A CORPORATION OF THE STATE DELAWARE**

**5200 BAYWAY DRIVE**

**BAYTOWN, TX 77520-2101, US**

72 Inventor/es:

**CASTY, GARY, LEE;**

**KACKER, SMITA;**

**VALET, MURIELLE N.;**

**HEGWOOD, STEPHEN, LLOYD;**

**SIMPSON, ROBERT, R.;**

**REYNOLDS, ROBERT, P. y**

**JOHNSON, JACK, W.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 408 122 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

Activador soportado para catalizador de polimerización.

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a sistemas activadores soportados, a sistemas catalíticos de polimerización que contienen estos sistemas activadores y a procedimientos de polimerización que utilizan los mismos. En particular, esta invención se refiere a sistemas activadores que comprenden un silicato laminar de intercambio iónico, un compuesto de organoaluminio, y un compuesto orgánico heterocíclico, que puede o no estar sustituido.

**Antecedentes de la invención**

10 Los sistemas catalíticos de polimerización de olefinas con metalloceno típicamente usan un activador (también llamado un co-catalizador) para generar las especies catalíticas activas. En general, hay dos familias de activador catalítico: complejos de alquilaluminio parcialmente hidrolizado y aniones no coordinantes (NCA's). Algunos de los activadores más comúnmente empleados usados hoy son los alquilaluminios parcialmente hidrolizados, más específicamente, alumoxanos, tales como metilalumoxano (MAO). En general, los sistemas de polimerización de olefinas con metalloceno que utilizan activadores tipo NCA son más activos que sus contrapartidas MAO, aunque son también bastante costosos y mucho más sensibles a venenos, lo que presenta un problema en la síntesis del catalizador, manejo, almacenamiento y operación del reactor. De forma alternativa, los sistemas basados en MAO son más robustos que sus contrapartidas tipo NCA, aunque sufren del alto coste de la producción de MAO, el hecho de que MAO se usa típicamente en mucho exceso (respecto a la cantidad de metalloceno) y la vida de almacenamiento limitada de MAO.

20 Para mejorar la morfología del polímero, los catalizadores de polimerización con metalloceno operados en procedimientos industriales en suspensión y fase gaseosa se inmovilizan típicamente en un soporte o un sustrato, tal como alúmina o sílice. Los metallocenos se soportan para mejorar la morfología de las partículas poliméricas en formación de manera que alcanzan una forma y densidad que mejora la capacidad de operación del reactor y la facilidad del manejo. Sin embargo, las versiones soportadas de catalizadores de polimerización con metalloceno tienden a tener menor actividad en comparación con sus contrapartidas homogéneas. En general, los catalizadores de metalloceno y de sitio único se inmovilizan en soportes de sílice.

30 Soportes alternativos para catalizadores de metalloceno y de sitio único han sido el tema de numerosos proyectos de investigación en curso. En particular, los metallocenos soportados en arcilla o compuestos en capas de intercambio iónico han generado mucho interés. Los catalizadores de polimerización de olefinas que usan arcilla, mineral de arcilla o compuestos en capas de intercambio iónico tratados con ácido/sal (o una combinación de ambos), un compuesto de organoaluminio y un metalloceno como componentes, se han presentado (véanse los documentos EP 511.665A2; EP 511.665B1; y US 5.308.811). Asimismo, los documentos US 5.928.982 y US 5.973.084 presentan catalizadores de polimerización de olefinas que contienen un silicato laminar de intercambio iónico tratado con ácido o sal (o una combinación de ambos), que contiene menos que 1% en peso de agua, un compuesto de organoaluminio y un metalloceno. Además, el documento WO 01/42320 A1 describe combinaciones de arcilla o derivados de arcilla como un soporte catalítico, un activador que comprende cualquier metal del Grupo 1-12 o metaloide del Grupo 13, distinto del compuesto de organoaluminio, y un complejo de metal del Grupo 3-13. Además, los documentos US 6.531.552B2 y EP 1.160.261A1 presenta un catalizador de polimerización de olefinas de un compuesto en capas de intercambio iónico que tiene particular fortaleza de ácido y densidades de sitios ácidos. El documento US2003/0027950 A1 presenta un catalizador de polimerización de olefinas que utiliza silicatos laminares de intercambio iónico con una distribución de tamaño de poro específica y que tienen una resistencia de transporte en un intervalo específico.

45 Asimismo, activadores alternativos para metallocenos y otros catalizadores de polimerización de sitio único han sido el tema de numerosos esfuerzos de investigación en años recientes. Por ejemplo, los complejos de perfluorofenilaluminio y borano que contienen un grupo aniónico que contiene nitrógeno pueden activar los metallocenos. Por ejemplo, R.E. Lapointe, G.R. Roof, K.A. Abboud, J. Klosin, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 9560-9561, y el documento WO 01/23442 A1 presentan la síntesis de  $(C_6F_5)_3Al(imidazol)[Al(C_6F_5)_3][HNR'R'']$ . Además, G. Kehr, R. Frohlich, B. Wibbeling, G. Erker, Chem. Eur. J. 2000, 6, núm. 2, 258-266, presentan la síntesis de  $(N-pirrolil)B(C_6F_5)_2$ . Se han presentado activadores soportados que contienen un elemento del Grupo 13 y al menos un ligando de grupo aromático que contiene nitrógeno, halogenado, para catalizadores de polimerización (documentos US 6.147.173 y US 6.211.105).

50 Otras referencias de interés incluyen: documentos US 2003-104928, WO 2003/064433, US 6.489.480, US 2002-038036, WO 2002/102811, US 6.414.162, US 6.040.261, US 6.239.062, US 6.376.629, US 6.451.724, JP 2002-069116A, US 2003-0027950A1, JP 2002-037812A, JP 2002-020415A, JP 2002-060411A, JP 2001-316415A, JP 2001-316414A, US 6.531.552, JP 2001-200010A, JP 2001-163909A, JP 2001163908A, WO 2001-30864A1, JP 2001-026613A, JP 2001-031720A, JP 2000-198812A, WO 2000/22010A1, JP 2000072813A, WO 2000/11044A1, US 6.353.063, US 6.376.416, JP 11255816A(1999-09-21), JP 11166012A(1999-06-22), JP 11166011A(1999-06-22), US 6.048.817, JP 05025214A(1993-02-02), WO 2003/064433A1, WO 2003/0644435A1 y WO 2004/003031.

Dado el alto coste, baja estabilidad y actividad reducida de los sistemas de polimerización con metalloceno basados en MAO, hay una necesidad en la técnica para nuevos compuestos activadores catalíticos de polimerización, estables y soportables.

### Compendio de la invención

5 Esta invención se refiere a activadores soportados que comprenden el producto de la combinación de un silicato laminar de intercambio iónico, un compuesto de organoaluminio, y un compuesto heterocíclico, que puede estar sustituido o no sustituido. Esta invención se refiere además a sistemas catalíticos que comprenden compuestos catalíticos y dichos activadores, además de procedimientos para polimerizar monómeros insaturados usando los activadores soportados.

10 Para los propósitos de esta memoria de patente y las reivindicaciones de ella, el término “activador” se usa de forma intercambiable con el término “co-catalizador”, el término “catalizador” se refiere a un compuesto metálico que cuando se combina con un activador polimeriza olefinas, y el término “sistema catalítico” se refiere a la combinación de un catalizador y un activador con o sin un soporte. Los términos “soporte” o “transporte”, para propósitos de esta memoria de patente, se usan de forma intercambiable y son cualquier silicato laminar de intercambio iónico.

### 15 Descripción detallada

Esta invención se refiere a activadores soportados que comprenden el producto de la combinación de un silicato laminar de intercambio iónico, un compuesto de organoaluminio, y un compuesto heterocíclico, que puede estar sustituido o no sustituido.

20 Silicatos laminares de intercambio iónico preferidos útiles en la presente invención son compuestos de silicato que tienen unas estructuras cristalinas en donde capas formadas por enlaces iónicos y covalentes fuertes se laminan en paralelo con unión iónica débil, y los iones contenidos entre las capas son intercambiables. La mayoría de silicatos laminares de intercambio iónico se dan de forma natural como el principal componente de minerales de arcilla, aunque estos silicatos laminares de intercambio iónico pueden ser materiales sintetizados de forma artificial. Silicatos laminares de intercambio iónico preferidos útiles en esta invención incluyen, natural o sintético, 25 montmorillonita, nontronita, beidelita, volkonskoita, laponita, hectorita, saponita, sauconita, stevensita, vermiculita, halloysita, óxidos de aluminato, bentonita, caolinita, dickita, arcillas esmécticas, mica, magadiita, kenyaita, octosilicato, kanemita, makatita, atapulgita, sepiolita, materiales en capas zeolíticos (tales como ITQ-2, MCM-22 y precursores de ferrierita) y mezclas de los mismos, o un silicato del grupo esmectita tratado químicamente. En una realización preferida el silicato laminar de intercambio iónico se acidula por contacto con un ácido (tal como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, un ácido carboxílico o un aminoácido).

30 Silicatos laminares de intercambio iónico preferidos útiles en esta invención incluyen los que tienen una estructura tipo 1:1 o una estructura tipo 2:1. Ejemplos del silicato laminar de intercambio iónico incluyen silicatos laminares que tienen una estructura tipo 1:1 o una estructura tipo 2:1 como se describe en “Clay Mineralogy” escrito por R. E. Grim (publicado por McGraw Hill en 1968) y “Chemistry of Clays and Clay Minerals” escrito por A. C. Newman (publicado por John Wiley and Sons: Nueva York en 1987). La estructura tipo 1:1 es una estructura formada laminando estructuras en capas 1:1 que tienen una capa de lámina tetraédrica y una capa de lámina octaédrica combinada como se describe en la bibliografía anterior “Clay Mineralogy”, y la estructura tipo 2:1 es una estructura formada laminando estructuras en capa 2:1 que tiene una capa de lámina octaédrica encajonada entre dos capas de láminas tetraédricas. Ejemplos de silicato laminar de intercambio iónico que comprende la capa 1:1 como la capa 35 constituyente principal incluyen silicatos del grupo caolín tal como dickita, nacrita, caolinita, metahalloysita o halloysita, y silicatos de grupo serpetina tal como chrysotilo, lizardita o antigorita. Ejemplos de silicato laminar de intercambio iónico que comprende la capa 2:1 como la capa constituyente principal incluyen silicatos del grupo esmectita tal como montmorillonita, beidelita, nontronita, saponita, hectorita o stephensita, silicatos del grupo vermiculita tal como vermiculita, silicatos del grupo mica tal como mica, illita, sericita o glauconita y atapulgita, 40 sepiolita, paligorskita, bentonita, pirofilita, talco o cloritas. También se incluyen silicatos laminares mezclados. En algunas realizaciones, un silicato laminar de intercambio iónico que tiene la estructura tipo 2:1 es preferible. En otra realización preferida, un silicato del grupo esmectita se usa y en un ejemplo particularmente preferible el silicato laminar de intercambio iónico comprende montmorillonita.

45 Las clases de cationes intercambiables (un catión contenido entre capas de un silicato laminar de intercambio iónico) no están especialmente limitadas, aunque los cationes son preferiblemente un metal de Grupo 1 de la Tabla Periódica de los Elementos tal como sodio o potasio, un metal del Grupo 2 de la Tabla Periódica de los Elementos tal como calcio o magnesio, o un metal de transición tal como hierro, cobalto, cobre, níquel, zinc, rutenio, rodio, paladio, plata, iridio, platino u oro, que están relativamente disponibles fácilmente como materiales de partida industriales.

55 En algunas realizaciones, el silicato laminar de intercambio iónico tiene un tamaño de partícula promedio de 0,02 a 200  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,25 a 100  $\mu\text{m}$ , incluso más preferiblemente 0,5 a 50  $\mu\text{m}$ . En algunas realizaciones los silicatos laminares de intercambio iónico tienen una distribución bi-modal, o incluso distribución multi-modal, de tamaños de partícula.

El silicato laminar de intercambio iónico puede usarse en un estado seco, y puede usarse también en un estado de suspensión en líquido. Además, la forma del silicato laminar de intercambio iónico no está especialmente limitado, y la forma puede ser una forma que se da de forma natural, una forma sintetizada artificialmente o una forma de un silicato laminar de intercambio iónico obtenido después de someterse a pulverización, granulado y clasificado. Entre estas formas, es preferible usar un silicato laminar de intercambio iónico granulado ya que dicho silicato laminar de intercambio iónico usado como un componente catalizador proporciona propiedades de partícula polimérica satisfactorias.

En algunas realizaciones los silicatos laminares de intercambio iónico se usan en ausencia de otros compuestos de tipo soporte. Asimismo, en otras realizaciones los silicatos laminares de intercambio iónico se combinan con otro compuesto tipo soporte y se usan en esta invención. Por ejemplo, un silicato laminar de intercambio iónico, tal como montmorillonita, puede combinarse con sílice después combinarse con el alquilaluminio y el compuesto heterocíclico. En otra realización, el silicato laminar de intercambio iónico puede utilizarse como parte de un aglomerado (como se describe en los documentos US 2003/0096698 A1 y US 6.559.090 B1), con al menos un componente de óxido inorgánico seleccionado de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

El procesado de una forma de un silicato laminar de intercambio iónico mediante granulado, pulverización o clasificado, puede llevarse a cabo antes del tratamiento químico (esto es, el silicato laminar de intercambio iónico que tiene una forma procesada anteriormente puede someterse al tratamiento químico), o un silicato laminar de intercambio iónico puede someterse al procesado de una forma después del tratamiento químico. El procesado puede darse antes o después del tratamiento químico con un compuesto de organoaluminio y/o tratamiento con un compuesto heterocíclico (como se describe anteriormente) y/o tratamiento con un catalizador de polimerización.

Ejemplos de un método de granulado usado en este documento incluyen un método de granulado por agitación, un método de granulado por pulverizado, un método de granulado por volteo, un método de granulado por aglomerado, un método de granulado por compactación, un método de granulado por extrusión, un método de granulado por capa fluidizada, un método de granulado por emulsificación, un método de granulado por suspensión y un método de granulado por moldeo a presión, aunque el método de granulado no está limitado a éstos. Ejemplos preferibles incluyen un método de granulado por agitación, un método de granulado por pulverización, un método de granulado por volteo y un método de granulado por fluidización, y ejemplos particularmente preferibles incluyen un método de granulado por agitación y un método de granulado por pulverización.

Cuando se lleva a cabo el método de granulado por pulverización, ejemplos de un medio de dispersión usados para una suspensión de partida incluyen agua o un disolvente orgánico tal como metanol, etanol, cloroformo, cloruro de metileno, pentano, hexano, heptano, tolueno o xileno. Preferiblemente, se usa agua como medio de dispersión. Una concentración del silicato laminar de intercambio iónico en una suspensión de material de partida para el método de granulado por pulverización que produce partículas esféricas es de 0,1 a 70%, preferiblemente de 1 a 50% en peso, más preferiblemente de 5 a 30% en peso. Una temperatura de entrada de aire caliente usada en el método de granulado por pulverización que produce partículas esféricas varía dependiendo de un medio de dispersión usado, aunque es de 80 a 260°C, preferiblemente de 100 a 220°C, cuando se usa agua como un medio de dispersión.

Además, en la etapa de granulado, puede usarse un material orgánico, un disolvente inorgánico, una sal inorgánica y diversos aglutinantes. Ejemplos de los aglutinantes incluyen azúcar, dextrosa, jarabe de maíz, gelatina, cola, carboximetilcelulosas, poli(alcohol de vinilo), vidrio soluble, cloruro de magnesio, sulfato de aluminio, cloruro de aluminio, sulfato de magnesio, alcoholes, glicol, almidón, caseína, látex, polietilenglicol, poli(óxido de etileno), alquitrán, pez, sol de alúmina, gel de sílice, goma arábiga y alginato sódico.

Además, un tamaño de partícula de un silicato laminar de intercambio iónico granulado está en un intervalo de 0,1 a 1000  $\mu\text{m}$ , preferiblemente 1 a 500  $\mu\text{m}$  es útil en esta invención. Además, el método de pulverización no está especialmente limitado, y puede ser o bien pulverización tipo seca o pulverización tipo húmeda.

#### 45 Tratamiento químico de silicato laminar de intercambio iónico

El tratamiento químico de un silicato laminar de intercambio iónico se lleva a cabo poniéndolo en contacto con un ácido, una sal, un álcali, un agente oxidante, un agente reductor o un agente de tratamiento que contiene un compuesto intercalable entre capas de un silicato laminar de intercambio iónico. El intercalado significa introducir otro material entre capas de un material en capas, y el material a introducir se llama un huésped. Entre estos tratamientos, el tratamiento ácido o tratamiento con sal es particularmente preferible.

Un efecto común alcanzado por tratamiento químico es intercambiar un catión de intercalado con otros cationes, y además de este efecto, los siguientes efectos diversos pueden alcanzarse mediante diversos tratamientos químicos. Por ejemplo, el tratamiento ácido elimina impurezas en la superficie del silicato, y se eluyen cationes tales como Al, Fe o Mg en una estructura cristalina, aumentando así la superficie específica. Este tratamiento mejora la fortaleza ácida y la acidez del silicato laminar.

El tratamiento alcalino destruye una estructura cristalina de un mineral de arcilla, y cambia una estructura del mineral de arcilla. Además, el intercalado o tratamiento con sal forma un compuesto iónico, un compuesto molecular o un

derivado orgánico, y cambia una superficie específica o una distancia entre capas. Usando una reacción de intercambio iónico, un catión intercalado intercambiable entre capas puede sustituirse por otros iones muy voluminosos, produciendo así un material en capas que tiene la distancia entre capas aumentada. Así, los iones voluminosos tienen una función como una columna que soporta la estructura en capas, y se denominan pilares.

- 5 Ejemplos de agentes de tratamiento se ilustran posteriormente. En la presente invención, al menos dos clases de miembros seleccionados del grupo que consiste en ácidos, sales, álcalis, agentes oxidantes, agentes reductores y compuestos intercalables entre capas de un silicato laminar de intercambio iónico, pueden combinarse y usarse como agentes de tratamiento. Además, los ácidos, sales, álcalis, agentes oxidantes, agentes reductores y compuestos intercalables entre capas de un silicato laminar de intercambio iónico pueden usarse respectivamente
- 10 en una combinación de dos o más miembros. Entre ellos, una combinación de un tratamiento con sal y un tratamiento ácido es particularmente preferible.

#### (A) Ácidos

- El silicato laminar de intercambio iónico puede estar tratado con ácido. Un tratamiento ácido elimina impurezas en la superficie o realiza el intercambio iónico de un catión presente entre capas, y además de esta función, el tratamiento
- 15 ácido eluye una parte o todos los cationes tales como Al, Fe o Mg en una estructura cristalina. Ejemplos de un ácido usado en tratamiento ácido incluyen ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido acético y ácido oxálico. Particularmente, es preferible usar un ácido inorgánico. Normalmente el ácido se usa en forma de una disolución acuosa de ácido. El ácido usado en el tratamiento puede ser una mezcla de al menos dos clases de ácidos. En una realización preferida el ácido usado en este documento es ácido sulfúrico.

#### 20 (B) Sales

- Ejemplos de sales incluyen sales formadas a partir de un catión seleccionado del grupo que consiste en un catión orgánico, un catión inorgánico y un ión metálico y anión seleccionado del grupo que consiste en un anión orgánico, un anión inorgánico y un ión haluro. Por ejemplo, ejemplos preferibles incluyen compuestos formados a partir de un
- 25 catión que incluye al menos una clase de átomo seleccionado del Grupo 1 al Grupo 14 de la Tabla Periódica de los Elementos y al menos una clase de un anión seleccionado de un anión de halógeno y un anión de un ácido de Bronsted inorgánico y un ácido de Bronsted orgánico. Ejemplos particularmente preferibles incluyen compuestos formados a partir de un anión seleccionado del grupo que consiste en un anión de halógeno y un anión de un ácido de Bronsted inorgánico.

Ejemplos de estas sales incluyen

- 30 LiCl, LiBr, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Li<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>), LiNO<sub>3</sub>, Li(OOCCH<sub>3</sub>), NaCl, NaBr, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>), NaNO<sub>3</sub>, Na(OOCCH<sub>3</sub>), KCl, KBr, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>), KNO<sub>3</sub>, K(OOCCH<sub>3</sub>), MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ca<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>, Sc(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Sc<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Sc(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, ScF<sub>3</sub>, ScCl<sub>3</sub>, ScBr<sub>3</sub>, ScI<sub>3</sub>, Y(OOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Y(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Y(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, YPO<sub>4</sub>, Y<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, YF<sub>3</sub>, YCl<sub>3</sub>, La(OOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, La(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, La(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, LaPO<sub>4</sub>, La<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, LaF<sub>3</sub>, LaCl<sub>3</sub>, LaBr<sub>3</sub>, LaI<sub>3</sub>
- 35 Sm(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Sm(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Sm(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, SmPO<sub>4</sub>, Sm<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, SmF<sub>3</sub>, SmCl<sub>3</sub>, SmBr<sub>3</sub>, SmI<sub>3</sub>, Yb(OOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Yb(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, YbF<sub>3</sub>, YbCl<sub>3</sub>, Ti(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Ti(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ti(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, TiF<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub>, TiBr<sub>4</sub>, TiI<sub>4</sub>, Zr(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Zr(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, ZrF<sub>4</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, ZrBr<sub>4</sub>, ZrI<sub>4</sub>, ZrOCl<sub>2</sub>, ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZrO(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, ZrO(SO<sub>4</sub>), Hf(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Hf(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Hf(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Hf(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, HfOCl<sub>2</sub>, HfF<sub>4</sub>, HfCl<sub>4</sub>, HfBr<sub>4</sub>, HfI<sub>4</sub>, V(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, VOSO<sub>4</sub>, VOCl<sub>3</sub>, VCl<sub>3</sub>, VCl<sub>4</sub>, VBr<sub>3</sub>, Nb(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>, Nb(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>, NbF<sub>5</sub>, NbCl<sub>5</sub>, NbBr<sub>5</sub>, NbI<sub>5</sub>, Ta(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>, Ta(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>, TaF<sub>5</sub>, TaCl<sub>5</sub>, TaBr<sub>5</sub>, TaI<sub>5</sub>
- 40 Cr(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH, Cr(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Cr(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, CrPO<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CrF<sub>3</sub>, CrCl<sub>3</sub>, CrBr<sub>3</sub>, CrI<sub>3</sub>, MoOCl<sub>4</sub>, MoCl<sub>3</sub>, MoCl<sub>4</sub>, MoCl<sub>5</sub>, MoF<sub>6</sub>, MoI<sub>2</sub>, WCl<sub>4</sub>, WCl<sub>6</sub>, WF<sub>6</sub>, WBr<sub>5</sub>, Mn(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, MnCO<sub>3</sub>, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, MnO, Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, MnF<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub>, MnBr<sub>2</sub>, MnI<sub>2</sub>, FeCO<sub>3</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, FePO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, FeF<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, FeBr<sub>3</sub>, FeI<sub>3</sub>, FeC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, Co(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Co(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CoCO<sub>3</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, CoSO<sub>4</sub>, CoF<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, CoBr<sub>2</sub>, CoI<sub>2</sub>, NiCO<sub>3</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, NiSO<sub>4</sub>, NiCl<sub>2</sub>, NiBr<sub>2</sub>,
- 45 CuCl<sub>2</sub>, CuBr<sub>2</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CuC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>, Cu(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Zn(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Zn(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZnCO<sub>3</sub>, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, ZnF<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, ZnBr<sub>2</sub>, ZnI<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, AlBr<sub>3</sub>, AlI<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Al(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, AlPO<sub>4</sub>, GeCl<sub>4</sub>, Sn(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Sn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y SnF<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub>.

- Ejemplos de un catión orgánico incluyen un compuesto de amonio tal como tetraetilamonio, tetrametilamonio, benciltrimetilamonio, trimetilamonio, trietilamonio, tripropilamonio, tributilamonio, dodecilamonio, N,N-dimetilanilinio, N,N-dietilanilinio, N,N-2,4,5-pentametilanilinio, N,N-dimetil octadecilamonio, octadecilamonio, N,N-dimetil-p-n-butilanilinio, N,N-dimetil-p-trimetilsililanilinio, N,N-dimetil-1-naftilanilinio, N,N-2-trimetilanilinio o 2,6-dimetilanilinio, un
- 50 compuesto aromático que contiene nitrógeno tal como piridinio, N-metilpiridinio, quinolinio, N-metilpiperidinio, 2,6-dimetilpiridinio o 2,2,6,6-tetrametilpiperidinio, un compuesto de oxonio tal como dimetiloxonio, dietiloxonio, difeniloxonio, furanio u oxofuranio, un compuesto de fosfonio tal como trifenilfosfonio, tetrafenilfosfonio o
- 55

trimesitilfosfonio, y un compuesto aromático que contiene fósforo tal como fosfabenzonio o fosfanaftalenio, aunque el catión orgánico no está limitado a ellos.

5 En una realización preferida el silicato laminar de intercambio iónico se ha tratado con un compuesto de organoaluminio de manera que el silicato laminar de intercambio iónico tiene grupos alquilaluminio unidos a él. El silicato puede tratarse con uno o más de tetraetilamonio, tetrametilamonio, benciltrimetilamonio, trimetilamonio, trietilamonio, tripropilamonio, tributilamonio, dodecilamonio, N,N-dimetilanilinio, N,N-dietilanilinio, N,N-2,4,5-pentametilanilinio, N,N-dimetil-octadecilamonio, octadecilamonio, N,N-dimetil-p-n-butilanilinio, N,N-dimetil-p-trimetilsililanilinio, N,N-dimetil-1-naftilanilinio, N,N-2-trimetilanilinio, 2,6-dimetilanilinio, piridinio, quinolinio, N-metilpiperidinio, 2,6-dimetilpiridinio, 2,2,6,6-tetrametilpiperidinio, dimetiloxonio, dietiloxonio, difeniloxonio, furanio, oxofurano, tetrafenilfosfonio, fosfabenzonio, fosfanaftalenio, hexafluorofosfato, tetrafluoroborato y tetrafenilborato.

10 Además de los aniones ilustrados anteriormente, ejemplos de otros aniones incluyen un anión de un compuesto de boro o un compuesto de fósforo tal como hexafluorofosfato, tetrafluoroborato o tetrafenilborato, aunque el anión no está limitado a ellos.

15 Estas sales pueden usarse solas o en una mezcla de dos o más. Además, pueden usarse en combinación con ácidos, álcalis, agentes oxidantes, agentes reductores, compuestos intercalables entre capas de un silicato laminar de intercambio iónico. Pueden combinarse con un agente de tratamiento para añadirse a la iniciación o tratamiento, o pueden combinarse con un agente de tratamiento para añadirse durante el tratamiento.

#### (C) Álcalis

20 Ejemplos de un agente de tratamiento usado en tratamiento alcalino incluyen LiOH, NaOH, KOH, Mg(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub> y Ba(OH)<sub>2</sub>. Ya que se considera que el tratamiento alcalino puede dañar la acidez de un silicato laminar de intercambio iónico, es preferible llevar a cabo el tratamiento ácido después de alcanzar un cambio de estructura de un mineral de arcilla mediante el tratamiento alcalino. Sin embargo, incluso después del tratamiento alcalino, si una acidez y una cantidad de ácido satisfacen los intervalos mencionados anteriormente, el efecto de la presente invención no se daña. Ejemplos de un compuesto preferible incluyen LiOH, NaOH, KOH o Mg(OH)<sub>2</sub>.

#### 25 (D) Agentes oxidantes

Ejemplos de un agente oxidante incluyen permanganatos tal como HMnO<sub>4</sub>, NaMnO<sub>4</sub> o KMnO<sub>4</sub>, compuestos de ácido nítrico tal como HNO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, AgNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub> o NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, halógenos tales como F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> o I<sub>2</sub>, peróxidos tales como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, BaO<sub>2</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>, HCO<sub>3</sub>H, CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>3</sub>H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COOH)CO<sub>3</sub>H o CF<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>H, oxiácidos tales como KIO, KClO, KBrO, KClO<sub>3</sub>, KBrO<sub>3</sub>, KIO<sub>3</sub>, HIO<sub>4</sub> o KIO<sub>4</sub>, óxidos tales como CeO<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>O, CuO, HgO, PbO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, OsO<sub>4</sub>, RuO<sub>4</sub>, SeO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub> o As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, oxígenos tales como oxígeno u ozono, ácido sulfúrico concentrado caliente, una mezcla de ácido sulfúrico fumante y ácido nítrico concentrado, nitrobenzono y compuestos yodosos.

#### 30 (E) Agentes reductores

Ejemplos de un agente reductor incluyen hidrógeno y compuestos de hidrógeno tal como H<sub>2</sub>, HI, H<sub>2</sub>S, LiAlH<sub>4</sub> o NaBH<sub>4</sub>, compuestos de azufre tales como SO<sub>2</sub> o Na<sub>2</sub>S, metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales del Grupo 3 al Grupo 10 de la Tabla Periódica de los Elementos o sus aleaciones, sales metálicas de un bajo estado de valencia atómica tal como Fe(II), Sn(II), Ti(II) o Cr(II) y CO.

#### (F) Compuestos de Intercalado

40 Ejemplos de un compuesto huésped intercalado entre capas de un silicato laminar de intercambio iónico incluyen un compuesto inorgánico catiónico tal como TiCl<sub>4</sub> o ZrCl<sub>4</sub>, un alcoholato metálico tal como Ti(OR)<sub>4</sub>, Zr(OR)<sub>4</sub>, PO(OR)<sub>3</sub>, B(OR)<sub>3</sub> o (R es un grupo alquilo o un grupo arilo) un hidróxido metálico o ión carboxilato tal como [Al<sub>13</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>24</sub>]<sup>7+</sup>, [Zr<sub>4</sub>(OH)<sub>14</sub>]<sub>2</sub><sup>+</sup> o [Fe<sub>3</sub>O(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, un compuesto orgánico tal como etilenglicol, glicerol, urea o hidracina, y un catión orgánico tal como un ión de alquilamonio.

45 Cuando se intercalan estos compuestos, un material polimerizado obtenido hidrolizando un alcoholato metálico tal como Si(OR)<sub>4</sub>, Al(OR)<sub>3</sub> o Ge(OR)<sub>4</sub>, o un compuesto inorgánico coloidal tal como SiO<sub>2</sub>, puede también estar presente. Ejemplos de un pilar incluye un óxido formado intercalando el ión hidróxido anterior entre capas y después deshidratando por calor. Un compuesto huésped puede usarse como es o puede usarse después de absorber nuevamente agua o después de deshidratar con calor. Además, el compuesto huésped puede usarse solo o en una mezcla de dos o más de los sólidos anteriores.

50 Los diversos agentes de tratamiento mencionados anteriormente pueden usarse como una disolución de agente de tratamiento disolviendo en un disolvente apropiado, o es posible usar un agente de tratamiento en sí mismo como disolvente. Ejemplos de un disolvente usable incluyen agua, alcoholes, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, ésteres, éteres, cetonas, aldehídos, furanos, aminas, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, disulfuro de carbono, nitrobenzono, piridinas o sus haluros. Una concentración de un agente de tratamiento en una disolución de agente de tratamiento es preferiblemente de 0,1 a 100% en peso, más preferiblemente de 5 a 50% en peso. Si la

concentración del agente de tratamiento está dentro de estos intervalos, un tiempo necesario para el tratamiento se acorta y es posible una producción eficiente.

#### Protocolo de tratamiento químico

##### Tratamiento ácido

5 Un tratamiento ácido elimina impurezas en la superficie o realiza el intercambio iónico de un catión presente entre capas, y además de esta función, el tratamiento ácido eluye una parte o todos los cationes tales como Al, Fe o Mg en una estructura cristalina. Ejemplos de un ácido usado en el tratamiento ácido incluyen ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido acético y ácido oxálico. Particularmente, es preferible usar un ácido inorgánico. Normalmente el ácido se usa en una forma de una disolución acuosa ácida. El ácido usado en el  
10 tratamiento puede ser una mezcla de al menos dos clases de ácidos. En una realización preferida, el ácido usado en este documento es ácido sulfúrico.

Una realización particular preferible de la presente invención es llevar a cabo un tratamiento con un ácido que tiene una concentración específica. Cualquier concentración de ácido puede usarse, sin embargo mayores concentraciones de ácido (y mayores temperaturas) son más eficientes. En particular, usando una concentración  
15 ácida de más que 5% en peso (en base al peso del ácido, cualquier diluyente o disolvente líquido y el silicato laminar de intercambio iónico presentes), preferiblemente más que 10% en peso, más preferiblemente más que 15% en peso, se ha encontrado que es efectivo. En una realización preferida el tratamiento se lleva a cabo a temperaturas de más que 50°C, preferiblemente más que 70°C, más preferiblemente a más que 90°C. El tratamiento se permite reaccionar preferiblemente durante 5 minutos a 10 horas, más preferiblemente 30 minutos a 8 horas, más  
20 preferiblemente 1 a 6 horas. En una realización particularmente preferida, el tratamiento se da a 90°C o más durante 2 a 6 horas usando una concentración ácida de más que 15% en peso. En otra realización particularmente preferida, el tratamiento se da a 100°C o más durante 2 a 4 horas usando una concentración ácida de más que 15% en peso.

Generalmente, se sabe que sometiendo el silicato a tratamiento ácido, las impurezas en la superficie se eliminan y los cationes tales como Al, Fe o Mg en una estructura cristalina se eluyen, aumentando así la superficie específica.  
25 Así, de acuerdo con el progreso del tratamiento ácido, se considera que la superficie específica y un volumen de poro se aumentan. Sin embargo, en caso de dicho tratamiento ácido concentrado como se lleva a cabo en la presente invención, un valor de la superficie específica de un silicato tratado mediante el tratamiento ácido concentrado empleando dicha concentración ácida como se define anteriormente es bastante menor que una superficie específica de un silicato tratado mediante un tratamiento ácido que emplea una menor concentración  
30 ácida para tener los mismos componentes sustituyentes eluidos. Este hecho significa que un tamaño de poro del silicato se hace mayor. Se espera que este cambio alcance un efecto de movimiento más sencillo de un material entre una parte externa y una parte interna de un catalizador. Así, un silicato tratado mediante un ácido que tiene una alta concentración proporciona un mayor tamaño de poro, y se espera que el transporte de masa (de un complejo de metaloceno, un monómero, un compuesto de organoaluminio o un compuesto orgánico heterocíclico)  
35 se vuelva fácil en el interior de un catalizador o partículas constituyentes de la misma manera que en el exterior. Por consiguiente, un catalizador preparado a partir del silicato de la presente invención tiene sitios activos dispersos más uniformemente, y se considera que la generación de calor local en el catalizador se inhibe en comparación con un catalizador convencional. Particularmente, cuando se produce un polímero fácilmente fundible o soluble, por ejemplo, en un caso de polimerización aleatoria de bajo punto de fusión de un monómero tipo propileno, es posible  
40 llevar a cabo la polimerización a una alta actividad y en un estado de mantenimiento de partículas dispersas, que podría no conseguirse de forma convencional. Después del tratamiento ácido apropiado el silicato laminar de intercambio iónico tendrá preferiblemente una superficie específica en el intervalo de 100 a 450 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente 150 a 400 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente 200-350 m<sup>2</sup>/g.

Un ácido usado para el tratamiento ácido concentrado puede ser el mismo que los usados en un tratamiento ácido ordinario, aunque es preferiblemente ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido clorhídrico, más preferiblemente ácido sulfúrico.  
45

##### Tratamiento con sal

Además, en la presente invención, se puede llevar a cabo un tratamiento con sal. El tratamiento con sal significa un  
50 tratamiento llevado a cabo con el propósito de intercambiar cationes en un silicato laminar de intercambio iónico. Las condiciones de tratamiento con una sal no están especialmente limitadas, aunque es preferible llevar a cabo el tratamiento con sal bajo condiciones de una concentración de sal de 0,1 a 50% en peso, una temperatura de tratamiento de temperatura ambiente a un punto de ebullición y un tiempo de tratamiento de 5 minutos a 24 horas en una manera tal como para eluir al menos una parte de los materiales que constituyen un silicato laminar de intercambio iónico. Además, la sal puede usarse en un disolvente orgánico tal como tolueno, n-heptano o etanol, o  
55 puede usarse en ausencia de un disolvente si es parecido a líquido a la temperatura de tratamiento, aunque se usa preferiblemente como una disolución acuosa. Sin embargo, dependiendo de la clase de una sal empleada, el tratamiento con sal alcanza un efecto similar a un tratamiento ácido.

- En la presente invención, es preferible intercambiar iones al menos el 40%, preferiblemente al menos el 60% de los cationes intercambiables iónicamente de los metales del Grupo 1 contenidos en un silicato laminar de intercambio iónico con cationes disociados de las sales como se describe anteriormente. Después de llevar a cabo el tratamiento químico anterior, es preferible eliminar los iones eluidos procedentes del tratamiento y una cantidad en exceso de un agente de tratamiento. Para esta operación, se usa generalmente agua o un disolvente orgánico. Después de la deshidratación, el secado se lleva a cabo generalmente a una temperatura de secado de 100 a 800°C, preferiblemente de 150 a 600°C.
- 5 Secado de silicato laminar de intercambio iónico tratado químicamente
- Estos silicatos laminares de intercambio iónico cambian sus propiedades dependiendo de una temperatura de secado empleada incluso cuando sus estructuras no están destruidas, y por lo tanto es preferible cambiar una temperatura de secado dependiendo de sus usos. El periodo de secado está normalmente en un intervalo de 1 minuto a 24 horas, preferiblemente de 5 minutos a 6 horas, y una atmósfera de secado es preferiblemente aire seco, nitrógeno seco, argón seco, o se lleva a cabo a presión reducida. Un método de secado no está especialmente limitado, aunque pueden emplearse diversos métodos.
- 10 En una realización preferida, los silicatos laminares de intercambio iónico sometidos a ambos tratamientos químicos de ácido y/o sal (o una combinación de ambos) descritos anteriormente, tienen una o más de las siguientes características (como se esboza en los documentos US 6.531.552 B2 y US 2003/0027950 A1):
- Una cantidad de sitios ácidos que tienen un pKa de -8,2 o menos de 0,05 mmol/g (donde la cantidad es equivalente a los mmol/g de 2,6-dimetilpiridina consumida por neutralización),
- 15 Rendimiento que en la isoterma de desorción por método de adsorción-desorción de nitrógeno, una relación de una cantidad de adsorción restante (b) a una presión relativa  $P/P_0=0,85$  a una cantidad de adsorción (a) a una presión relativa  $P/P_0=1$  satisface la fórmula,  $(b)/(a) \geq 0,8$ ,
- Rendimiento que en la isoterma de adsorción y la isoterma de desorción por el método de adsorción-desorción, una diferencia entre una cantidad de adsorción restante (b) a una presión relativa  $P/P_0=0,85$  y una cantidad de adsorción (c) en la isoterma de adsorción a una presión relativa  $P/P_0=0,85$  satisface la fórmula,  $(b)-(c) > 25 \text{ (cm}^3/\text{g)}$ ,
- 25 Una curva de distribución de tamaño de poro calculada a partir de la isoterma de desorción por el método de adsorción-desorción de nitrógeno, un diámetro de poro  $D_m$  que muestra una intensidad de pico máxima  $D_{VM}$  de 60 a 200 Å,
- En una curva de distribución de tamaño de poro calculada a partir de la isoterma de desorción por el método de adsorción-desorción de nitrógeno, un diámetro de poro  $D_{m1/2}$  (Å) en el lado de tamaño de poro menor que corresponde a  $1/2$  de intensidad de pico de la intensidad de pico máxima  $D_{VM}$  tiene una relación de  $D_{m1/2}/D_m$  de al menos 0,65 y menos que 1, con tal que el mayor valor se emplee cuando hay una pluralidad de valores  $D_{m1/2}$ , y o
- 30 Una resistencia de rotura promedio de al menos 3 MPa como se mide mediante un ensayador de compresión de minuto.
- 35 (1) Fortaleza ácida/densidad de sitio ácido
- El término "ácido" usado en este documento es una categoría que clasifica un material, y se define como un material de ácido de Bronsted o ácido de Lewis. Además, el término "sitio ácido" se define como una unidad constitutiva de un material que muestra una propiedad como un ácido, y para la presente invención, su cantidad se analiza mediante el método descrito en el documento US 6.531.552 B2. Cuando un silicato laminar de intercambio iónico tratado químicamente se usa como el soporte o transporte, la cantidad de una acidez específica se mide con respecto a un silicato obtenido después del tratamiento químico.
- 40 En una realización, el silicato laminar de intercambio iónico es ácido en la naturaleza como se determina por métodos de valoración como se esboza en el documento US 6.531.552 B2.
- En otra realización, es importante controlar una acidez y cantidad de sitios ácidos, para así proporcionar un silicato laminar de intercambio iónico que contiene aluminio en una relación atómica de Al/Si en un intervalo de 0,05 a 0,4, preferiblemente de 0,05 a 0,25, más preferiblemente de 0,07 a 0,23. La relación atómica Al/Si se considera como un índice de tratamiento ácido del constituyente de arcilla. Además, el silicato laminar de intercambio iónico tratado químicamente que tiene un sitio ácido de como mucho -8,2 pKa, con la cantidad de sitio ácido siendo equivalente a al menos 0,05 mmol/g de 2,6-dimetilpiridina consumida por neutralización (como se describe en el documento US 6.531.552 B2). En general, la cantidad preferida de sitios ácidos presentes en el silicato laminar de intercambio iónico es 0,05 mmol/g o más y la cantidad de sitios ácidos es preferiblemente tan alta como sea posible.
- 50



## (2) Rendimiento en la isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno

En la presente invención, la medida de la isoterma de adsorción y desorción mediante el método de adsorción-desorción de nitrógeno se llevó a cabo de acuerdo con el método de adsorción-desorción de nitrógeno usado generalmente.

- 5 En general, las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para silicatos laminares de intercambio iónico muestran una histéresis de adsorción. Descripciones detalladas de los fundamentos de la adsorción-desorción, incluyendo la histéresis, se tratan en "Adsorption Technology and Design" por Crittenden y Thomas.

En una realización, el rendimiento del silicato laminar de intercambio iónico tratado químicamente en la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, muestra una histéresis.

- 10 En una realización preferida, el silicato laminar de intercambio iónico muestra el siguiente rendimiento en la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno: que en la isoterma de desorción por el método de adsorción-desorción de nitrógeno, una relación de una cantidad de adsorción restante (b) a una presión relativa  $P/P_0=0,85$  a una cantidad de adsorción (a) a una presión relativa  $P/P_0=1$  satisface la fórmula,  $(b)/(a) \geq 0,8$ , (3) el rendimiento que en la isoterma de adsorción y la isoterma de desorción por el método de adsorción-desorción de nitrógeno, una diferencia entre una
- 15 cantidad de adsorción restante (b) a una presión relativa  $P/P_0=0,85$  y una cantidad de adsorción (c) en la isoterma de adsorción a una presión relativa  $P/P_0=0,85$  satisface la fórmula,  $(b)-(c) > 25 \text{ (cm}^3/\text{g)}$ .

Ejemplos del aparato analizador incluyen productos disponibles comercialmente tal como Autosorb de Quantachrome Company u Omnisorp de Coulter Inc.

## (3) Distribución de tamaño de poro

- 20 La evaluación de la distribución del tamaño de poro en la presente invención emplea la isoterma de desorción. La isoterma de desorción es una curva obtenida mientras se reduce la presión relativa. La isoterma de desorción muestra una menor presión relativa a la misma cantidad de gas desorbido en comparación con la isoterma de adsorción, y consecuentemente muestra un menor estado de energía libre, y se considera generalmente que está más cerca de un estado de estabilidad termodinámica real.

- 25 En una realización, puede usarse un silicato laminar de intercambio iónico con cualquier tamaño de poro y o cualquier distribución de tamaño de poro.

- En otra realización, está incluida en esta invención las distribuciones de tamaño de poro preferidas del silicato laminar de intercambio iónico como se describe en el documento US 2003/0027950 A1 y se enumera anteriormente en "características" 4 y 5. Donde  $D_m$  (a partir de valores diferenciales de volúmenes de poro) representa un diámetro de tamaño de poro que muestra una intensidad de pico máxima y se expresa generalmente como "diámetro de poro que aparece más frecuentemente",  $D_{VM}$  representa una intensidad de pico máxima y  $D_{m1/2}$  representa un diámetro de tamaño de poro en el lado de diámetro más pequeño que corresponde a un punto, cuya intensidad de pico es  $1/2$  de la intensidad de pico máxima. Un diámetro de poro  $D_{m1/2}$  está presente al menos uno respectivamente en ambos
- 30 lados de  $D_m$ , es decir, en el lado de diámetro mayor de  $D_m$  y en el lado de diámetro menor de  $D_m$ , aunque un valor en el lado de diámetro menor se toma como el valor  $D_{m1/2}$  en la presente invención. Además, si hay una pluralidad de valores  $D_{m1/2}$  en el lado de diámetro menor, el mayor valor se emplea para el cálculo. En una realización, el  $D_{m1/2}/D_m$  puede oscilar de 0,1 a 0,9. En otra realización, un valor  $D_{m1/2}/D_m$  es preferiblemente al menos 0,68, más preferiblemente al menos 0,70. Además, una curva de distribución de tamaño de poro calculada a partir de la isoterma de desorción mediante el método de adsorción-desorción de nitrógeno, un diámetro de poro  $D_{m1/3}$  (Å) en el
- 35 lado de menor tamaño de poro que corresponde a una intensidad de pico  $1/3$  de la intensidad de pico máxima  $D_{vm}$  tiene una relación de  $D_{m1/3}/D_m$  de al menos 0,55 y menos que 1, con tal que el mayor valor se emplee cuando hay una pluralidad de valores  $D_{m1/3}$ . De una manera análoga como  $D_{m1/2}$ , un valor  $D_{m1/3}$  de diámetro de poro está presente respectivamente en ambos lados de  $D_m$ , es decir, al menos uno en el lado de diámetro mayor de  $D_m$  y al menos uno en el lado de diámetro menor de  $D_m$ , aunque un valor en el lado de diámetro menor se define como
- 40  $D_{m1/3}$ . Además, cuando hay una pluralidad de valores  $D_{m1/3}$  en el lado de diámetro menor, el mayor valor se emplea para el cálculo. Un valor  $D_{m1/3}/D_m$  es preferiblemente al menos 0,56, más preferiblemente al menos 0,57. Si el valor  $D_{m1/3}/D_m$  es menos que 0,56, una considerable cantidad de poros de diámetro menor están presentes, lo que no se prefiere.

- Además, la distribución de tamaño de poro calculada para la isoterma de desorción mediante el método de adsorción-desorción de nitrógeno, es un pico esencialmente unimodal. Esto es, no está presente un segundo pico, y si está presente, su intensidad es como mucho 50%, preferiblemente como mucho 40%, particularmente como mucho 30% de una intensidad de pico máxima  $D_{VM}$ .
- 50

- Además, la curva de distribución de tamaño de poro calculada a partir de la isoterma de desorción mediante el método de adsorción-desorción de nitrógeno, en donde una intensidad de pico a un diámetro de poro de 50 Å se define como  $D_{V50A}$ ,  $D_{V50A}/D_{VM}$  es al menos 0,01 y como mucho 0,40, preferiblemente al menos 0,03 y como mucho
- 55

0,38, más preferiblemente al menos 0,05 y como mucho 0,36. Si el valor  $D_{V50A}/D_{VM}$  excede de 0,38, se contiene una considerable cantidad de poros de diámetro menor.

Así, un silicato laminar de intercambio iónico puede tener un tamaño de poro predeterminado, aunque su tamaño de poro es suficientemente grande para aceptar un complejo de metaloceno, un compuesto de organoaluminio, un compuesto orgánico heterocíclico y un monómero. Por consiguiente, estos compuestos que participan en la reacción entran fácilmente en los poros en etapas respectivas de formación de un catalizador, activación, prepolimerización y polimerización, y los complejos están altamente dispersos en transportes, y por consiguiente los sitios activos del catalizador de metaloceno se forman uniformemente. En una realización preferida el silicato laminar de intercambio iónico tiene un tamaño de poro que es suficientemente grande, lo suficiente para que el compuesto catalítico, los compuestos de organoaluminio y heterocíclico puedan entrar libremente y difundirse uniformemente en la partícula. Los tamaños de poro preferidos incluyen 40 Angstroms a 500 Angstroms, preferiblemente 50 Angstroms a 300 Angstroms, más preferiblemente 70 a 200 Angstroms.

#### (4) Resistencia del transporte

En una realización, el silicato laminar de intercambio iónico tiene cualquier resistencia de fractura por compresión (también denominada resistencia a la compresión promedio) como se mide mediante un ensayador de compresión de minuto. Preferiblemente el silicato laminar de intercambio iónico tiene una resistencia de rotura por compresión de 3 a 20 MPa. Preferiblemente, la resistencia a la compresión promedio es al menos 5 MPa, más preferiblemente al menos 7 MPa. Además, el límite superior de la resistencia del silicato laminar de intercambio iónico es preferiblemente una resistencia a la compresión promedio de como mucho 20 MPa, más preferiblemente como mucho 18 MPa.

#### Compuesto de organoaluminio

En la presente invención el silicato laminar de intercambio iónico se pone preferiblemente en contacto con un compuesto de organoaluminio antes del tratamiento con un compuesto orgánico heterocíclico.

En una realización, los compuestos de organoaluminio preferidos descritos anteriormente se representan por la fórmula:



en donde cada R es independientemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido y/o un grupo arilo sustituido o no sustituido. Preferiblemente R es un grupo alquilo que contiene 1 a 30 átomos de carbono. Los grupos R preferidos incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, arilo y todos los isómeros de los mismos.

En otra realización, los compuestos de organoaluminio preferidos incluyen compuestos de alquilaluminio y/o alumoxanos, preferiblemente metilalumoxano, metilalumoxano modificado o etilalumoxano. Los compuestos de organoaluminio incluyen compuestos de alquilaluminio donde el alquilo es un alquilo C1 a C40 lineal, ramificado o cíclico, preferiblemente un alquilo C1 a C12 lineal o ramificado, preferiblemente, metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, n-butilo, isopentilo, pentilo, hexilo, octilo, nonilo, decilo o dodecilo, incluso más preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, n-butilo o hexilo. Los compuestos de organoaluminio preferidos incluyen los representados por la fórmula:



(Fórmula II)

donde R es un grupo hidrocarburo que tiene un número de carbonos de 1 a 30, preferiblemente 4 a 12, Y es hidrógeno, halógeno, un grupo alcoxi o un grupo siloxi, y n es 1, 2 o 3. Los compuestos de alquilaluminio particularmente preferidos útiles en esta invención incluyen: trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, tri-iso-octilaluminio, trifenilaluminio y combinaciones de los mismos.

En otra realización, los compuestos de organoaluminio incluyen además combinaciones de compuestos de organoaluminio. Por ejemplo, es posible usar una mezcla de compuestos de organoaluminio.

En otra realización, el compuesto de organoaluminio comprende uno o más alumoxanos que son generalmente compuestos oligoméricos que contienen subunidades  $-\text{Al}(\text{R})-\text{O}-$  o  $-\text{Al}(\text{R})_2-\text{O}-$ , donde R es un grupo alquilo, preferiblemente un alquilo C1 a C40 lineal, ramificado o cíclico, preferiblemente un alquilo C1 a C12 lineal o ramificado, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, n-butilo, isopentilo, pentilo, hexilo, octilo, nonilo, decilo o dodecilo, incluso más preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, n-butilo o hexilo. Ejemplos de alumoxanos incluyen metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado (MMAO), etilalumoxano, isobutilalumoxano, tetraetilalumoxano y di-isobutilalumoxano. Los alumoxanos pueden producirse mediante la hidrólisis del respectivo compuesto de trialquilaluminio. MMAO puede producirse mediante la hidrólisis de trimetilaluminio y un trialquilaluminio superior tal como triisobutilaluminio. Hay una variedad de métodos para

5 preparar alumoxano y alumoxanos modificados, cuyos ejemplos se describen en las Patentes de EE.UU. núms. 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031, 5.391.793, 5.391.529, 5.693.838, 5.731.253, 5.731.451, 5.847.177, 5.854.166, 5.856.256 y 5.939.346 y la publicación Europea EP-A-0 561 476, EP-B1-0 279 586, EP-A-0 594 218 y EP-B1-0 586 665, y las publicaciones PCT WO 94/10180 y WO 99/15534.

El contacto entre un silicato laminar de intercambio iónico y un compuesto de organoaluminio puede llevarse a cabo en una atmósfera de gas inerte tal como nitrógeno en un disolvente de un hidrocarburo inerte tal como hexano, heptano, pentano, ciclohexano, benceno, tolueno o xileno, y el disolvente puede usarse solo o en una mezcla de dos o más.

10 Una cantidad de un compuesto de organoaluminio usado es preferiblemente de 0,01 a 1000 mmoles, más preferiblemente de 0,1 a 100 mmoles, por 1 g de un silicato laminar de intercambio iónico.

Una concentración de un silicato laminar de intercambio iónico en un disolvente es preferiblemente de 0,001 a 100 g/mL, más preferiblemente de 0,01 a 10 g/mL, y una concentración de un compuesto de organoaluminio es preferiblemente de 0,001 a 100 mmoles/mL, más preferiblemente de 0,01 a 10 mmoles.

15 El contacto puede llevarse a cabo dispersando un silicato laminar de intercambio iónico en un disolvente y poniendo entonces un compuesto de organoaluminio en contacto con eso. De forma alternativa, el contacto puede llevarse a cabo añadiendo un compuesto de organoaluminio a un disolvente y dispersando entonces un silicato laminar de intercambio iónico en él.

20 El tratamiento de contacto se lleva a cabo generalmente a una temperatura de -50°C a un punto de ebullición de un disolvente, preferiblemente de 0°C a un punto de ebullición de un disolvente. El tiempo de contacto es de 1 minuto a 48 horas, preferiblemente de 1 minuto a 24 horas.

25 El orden para poner en contacto un compuesto de organoaluminio con un silicato laminar de intercambio iónico no está especialmente limitado mientras el objeto de la presente invención se alcance, aunque es más efectivo llevar a cabo el tratamiento de contacto después del tratamiento químico del silicato o preferiblemente después de que se lleve a cabo el secado después del tratamiento químico.

Además, el orden de la etapa del tratamiento de contacto de un compuesto de organoaluminio y un silicato laminar de intercambio iónico y la etapa de granulado de un silicato laminar de intercambio iónico no está especialmente limitado mientras el objeto de la presente invención se alcance, aunque es preferible llevar a cabo el tratamiento con un compuesto de organoaluminio después de granular el silicato.

30 Además, es posible mejorar el efecto de la presente invención combinando los respectivos tratamientos mencionados anteriormente. Así, después de controlar una distribución de tamaño de partícula y una resistencia de partícula de transporte granulando un silicato laminar de intercambio iónico, un transporte obtenido a través de la siguiente Etapa 1 y Etapa 2 se usa como un componente catalítico para la polimerización de olefina.

35 Etapa 1: después de granular un silicato laminar de intercambio iónico, el silicato se trata con un ácido que tiene una concentración ácida como se describe anteriormente.

Etapa 2: después de llevar a cabo la etapa 1, el silicato se trata con un compuesto de organoaluminio que es cualquier compuesto de organoaluminio a partir de la discusión anterior.

#### Compuesto heterocíclico

40 En una realización preferida, el compuesto heterocíclico comprende uno o más heteroátomos seleccionados del Grupo 15 y 16, preferiblemente el(los) heteroátomo(s) es(son) nitrógeno, oxígeno y/o azufre, lo más preferiblemente nitrógeno. Los compuestos heterocíclicos puede estar no sustituidos, o una o más posiciones pueden estar sustituidas. En una realización preferida, una o más posiciones en el compuesto heterocíclico están sustituidas con un átomo de halógeno o un grupo que contiene halógeno, donde el halógeno es cloro, bromo o flúor, preferiblemente bromo o flúor, lo más preferiblemente flúor. Preferiblemente, el compuesto heterocíclico incluye 4 o más miembros anulares y más preferiblemente 5 o más miembros anulares.

45 El compuesto heterocíclico puede estar no sustituido o sustituido con uno o una combinación de grupos sustituyentes. Ejemplos de sustituyentes adecuados incluyen hidrógeno, halógeno, radicales alquilo, alqueno o alquino, radicales cicloalquilo, radicales arilo, radicales alquilo sustituidos con arilo, radicales acilo, radicales aroilo, radicales alcoxi, radicales ariloxi, radicales alquiltio, radicales dialquilamino, radicales alcoxycarbonilo, radicales ariloxycarbonilo, radicales aroilamino, radicales alquilenos lineales, ramificados o cíclicos, o cualquiera combinación de los mismos. Los grupos sustituyentes pueden además estar sustituidos con halógenos, particularmente flúor o bromo, o heteroátomos.

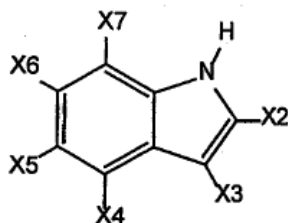
Ejemplos de sustituyentes incluyen, aunque no están limitados a, grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo o fenilo, que incluyen todos sus isómeros, por ejemplo, butilo terciario e isopropilo.

Otros ejemplos de sustituyentes incluyen fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, yodopropilo, bromohexilo o clorobencilo.

- 5 En una realización, el compuesto heterocíclico está no sustituido. En otra realización una o más posiciones en el compuesto heterocíclico están sustituidas con un átomo de halógeno o un grupo que contiene átomo de halógeno, por ejemplo, un grupo arilo halogenado. Preferiblemente el halógeno es cloro, bromo o flúor, más preferiblemente flúor o bromo e incluso más preferiblemente el halógeno es flúor.

Ejemplos de compuestos heterocíclicos utilizados en el activador de la invención incluyen pirroles, imidazoles, pirazoles, pirrolinas, pirrolidinas, purinas, carbazoles e índoles, fenilindoles, 2,5-dimetilpirroles, 3-pentafluorofenilpirrol, 4,5,6,7-tetrafluoroindol o 3,4-difluoropirroles, sustituidos o no sustituidos.

- 10 En una realización preferida, el compuesto heterocíclico es un indol representado por la Fórmula III:



(Fórmula III)

- 15 donde cada uno de X2, X3, X4, X5, X6 y X7 se selecciona, independientemente, de hidrógeno, halógeno, preferiblemente cloro, bromo o flúor, más preferiblemente bromo o flúor y lo más preferiblemente flúor, y grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alcóxido, un grupo arilóxido o un grupo arilo sustituido con alquilo en donde los grupos pueden estar halogenados o parcialmente halogenados, preferiblemente que contienen un átomo de flúor y/o un átomo de bromo. En una realización, el indol no está perhalogenado. Preferiblemente, cada uno de X2, X3, X4, X5, X6 y X7 es, independientemente, hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo, un grupo alquilo halogenado o parcialmente halogenado, un grupo arilo, un grupo arilo halogenado o parcialmente halogenado, un grupo alquilo sustituido con arilo o un grupo alquilo sustituido con arilo halogenado o parcialmente halogenado. Preferiblemente el
- 20 halógeno es cloro, bromo o flúor, y lo más preferiblemente flúor. En otra realización, cada uno de X2, X3, X4, X5, X6 y X7 es, independientemente, hidrógeno o halógeno, preferiblemente bromo o flúor, más preferiblemente flúor. En otra realización cada uno de X2, X3, X4, X5, X6 y X7 es, independientemente, un grupo alquilo, un grupo alquilo halogenado o parcialmente halogenado, un grupo arilo, o un grupo arilo halogenado o parcialmente halogenado.

- 25 En una realización, los compuestos heterocíclicos y el alquilaluminio y/o los alumoxanos descritos anteriormente se combinan primero y después se añaden a un silicato laminar de intercambio iónico. En otra realización, el compuesto heterocíclico se combina con un silicato laminar de intercambio iónico, que se ha tratado con el alquilaluminio o el compuesto de alumoxano, de manera que el silicato tiene grupos alquilaluminio unidos a él. En otra realización, combinaciones de dos o más de los activadores soportado de la invención pueden usarse solos o
- 30 con otros activadores o métodos de activación. Por ejemplo, los activadores soportados de la invención pueden usarse en combinación con otros activadores que incluyen aluminoxano, aluminoxano modificado, tri(n-butil)amonio tetrakis(pentafluorofenil)boro, un precursor metaloide de trisperfluorofenilboro o un precursor metaloide de trisperfluoronafetilboro, aniones de heteroborano polihalogenado, trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, tris(2,2',2''-nona-fluorobifenil)fluoroaluminato, percloratos, peryodatos, yodatos e hidratos, (2,2'-bisfenil-ditrimetilsilicato)•4THF y compuesto de organo-boro-aluminio, sales de sililio y
- 35 dioctadecilmetilamonio-bis(tris(pentafluorofenil)borano)-benzimidazolida o combinaciones de los mismos.

Sistema catalítico de polimerización de olefinas

- En la presente invención, un sistema catalítico de polimerización de olefinas puede prepararse poniendo en contacto los activadores soportados descritos en este documento con un compuesto catalítico (también denominados compuestos precursores del catalizador, compuestos pre-catalíticos o precursores catalíticos). En una realización,
- 40 un sistema catalítico soportado puede prepararse, generalmente, por la reacción del compuesto heterocíclico con un alquilaluminio o alumoxano, la adición de un precursor catalítico, seguido por la adición de un silicato laminar de intercambio iónico. De forma alterna, puede prepararse un sistema catalítico soportado, generalmente, mediante la reacción del compuesto heterocíclico con un alquilaluminio o alumoxano, un silicato laminar de intercambio iónico, y añadiendo entonces uno o más precursores catalíticos.

- 45 En una realización preferida el silicato laminar de intercambio iónico se combina con el alquilaluminio, a partir de ahí se combina con el compuesto heterocíclico, y a partir de ahí se combina con el(los) precursor(es) catalítico(s).

## Compuestos catalíticos

Los activadores soportados de la invención pueden utilizarse en conjunto con cualquier compuesto o compuestos catalíticos de polimerización adecuados para polimerizar monómeros insaturados, que incluyen olefina(s). Ejemplos de compuestos catalíticos adecuados incluyen composiciones catalíticas de metaloceno con ligando voluminoso, composiciones catalíticas de polimerización metálica que contiene un átomo del Grupo 15, y composiciones catalíticas de metal de transición con fenóxido. Lo siguiente es una discusión de los diversos compuestos catalíticos de polimerización que pueden utilizarse con los activadores soportados de la invención.

## Composiciones catalíticas de metaloceno con ligando voluminoso

Los activadores soportados de la presente invención pueden usarse para activar composiciones catalíticas de metaloceno con ligando voluminoso. Generalmente, estos compuestos catalíticos incluyen compuestos encajonados a la mitad o totalmente que tienen uno o más ligandos voluminosos unidos a al menos un átomo metálico. Se describen compuestos de metaloceno con ligando voluminoso típicos que contienen uno o más ligando(s) voluminoso(s) y uno o más grupo(s) saliente(s) unido(s) a al menos un átomo metálico.

Los ligandos voluminosos pueden ser anillo(s) o sistema(s) anular(es) abierto(s), acíclico(s), condensado(s), o una combinación de los mismos. El(los) anillo(s) o sistema(s) anular(es) de estos ligando voluminosos están compuestos típicamente de átomos seleccionados de átomos de los Grupos 13 a 16 de la Tabla Periódica de los Elementos. Preferiblemente los átomos se seleccionan del grupo que consiste en carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, fósforo, germanio, boro y aluminio o una combinación de los mismos. Lo más preferiblemente, el(los) anillo(s) o sistema(s) anular(es) está(n) compuesto(s) de átomos de carbono tal como, aunque no limitado a, los ligandos ciclopentadienilo o estructuras de ligando tipo ciclopentadienilo. Los ligandos voluminosos pueden ser además otra estructura de ligando que funciona de forma similar tal como pentadieno, un ciclooctatetradienilo o un ligando imida. El átomo metálico se selecciona preferiblemente del Grupo 3 a 15 y las series de lantánidos o actínidos de la Tabla Periódica de los Elementos. Preferiblemente el metal es un metal de transición de los Grupos 4 a 12, más preferiblemente de Grupos 4, 5 y 6, y lo más preferiblemente el metal de transición es del Grupo 4, especialmente Ti o Zr o Hf.

En una realización, los compuestos catalíticos de metaloceno con ligando voluminoso, que pueden utilizarse con el activador soportado de la invención, pueden representarse por la Fórmula IV:



donde M es un átomo metálico de la Tabla Periódica de los Elementos y puede ser un metal del Grupo 3 a 12 o de las series de lantánidos o actínidos de la Tabla Periódica de los Elementos, preferiblemente M es un metal de transición del Grupo 4, 5 o 6, más preferiblemente M es zirconio, hafnio o titanio. Los ligandos voluminosos,  $L^A$  y  $L^B$ , son anillo(s) o sistema(s) anular(es) abierto(s), acíclico(s) o condensado(s) y son cualquier sistema de ligando auxiliar, que incluye ligandos ciclopentadienilo o ligandos tipo ciclopentadienilo, no sustituidos o sustituidos. Ejemplos de ligandos voluminosos incluyen ligandos ciclopentadienilo, ligandos ciclopentafenatrenilo, ligandos indenilo, ligandos benzindenilo, ligandos fluorenilo, ligandos octahidrofluorenilo, ligandos ciclooctatetraenilo, ligandos ciclopentaciclododeceno, ligandos azenilo, ligandos de azuleno, ligandos de pentaleno, ligandos fosfoilo, fosfinimina (documento WO 99/40125), ligandos pirrolilo, ligandos pirazolilo, ligandos carbazolilo y ligandos de borabenceno, que incluyen las versiones hidrogenadas de los mismos, por ejemplo ligandos tetrahidroindenilo. En otra realización,  $L^A$  y  $L^B$  pueden comprender uno o más heteroátomos, por ejemplo, nitrógeno, silicio, boro, germanio, azufre y fósforo, en combinación con átomos de carbono para formar un anillo o sistema anular, abierto, acíclico o preferiblemente condensado, por ejemplo, un ligando auxiliar de heterociclopentadienilo. Otros ligandos voluminosos  $L^A$  y  $L^B$  incluyen aunque no son porfirinas, ftalocianinas, corrinas y otros poliazamacrociclos. Independientemente, cada  $L^A$  y  $L^B$  pueden ser el mismo o diferente tipo de ligando voluminoso que está unido a M. En una realización de Fórmula (IV) solo uno de  $L^A$  o  $L^B$  está presente.

Independientemente, cada  $L^A$  y  $L^B$  puede estar no sustituido o sustituido con una combinación de grupos sustituyentes R. Ejemplos de grupos sustituyentes R incluyen uno o más del grupo seleccionado de hidrógeno, o radicales alquilo lineales, ramificados, o radicales alqueno, radicales alquino, radicales cicloalquilo o radicales arilo, radicales acilo, radicales aroilo, radicales alcoxi, radicales ariloxi, radicales alquiltio, radicales dialquilamino, radicales alcoxycarbonilo, radicales ariloxycarbonilo, radicales carbamoilo, radicales alquil- o dialquil-carbamoilo, radicales aciloxi, radicales acilamino, radicales aroilamino, radicales alquilenos lineales, ramificados o cíclicos, o combinaciones de los mismos. En una realización preferida, los grupos sustituyentes R tienen hasta 50 átomos distintos de hidrógeno, preferiblemente de 1 a 30 carbonos, que pueden además estar sustituidos con halógenos o heteroátomos. Ejemplos de sustituyentes alquilo R incluyen grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo o fenilo, que incluyen todos sus isómeros, por ejemplo butilo terciario e isopropilo. Otros radicales hidrocarbilo incluyen fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, yodopropilo, bromohexilo, clorobencilo y radicales organometaloides sustituidos con hidrocarbilo que incluyen trimetilsililo, trimetilgermilo y metildietilsililo; y radicales organometaloides sustituidos con halocarbilos que incluyen tris(trifluorometil)-sililo, metilbis(difluorometil)sililo y bromometildimetilgermilo; y radicales de boro disustituidos que incluyen dimetilboro por ejemplo; y radicales pnictógenos disustituidos que incluyen dimetilamina, dimetilfosfina, difenilamina,

metilfenilfosfina, radicales chalcógenos que incluyen metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, metilsulfuro y etilsulfuro. Los sustituyentes distintos de hidrógeno R incluyen los átomos de carbono, silicio, boro, aluminio, nitrógeno, fósforo, oxígeno, estaño, azufre y germanio, que incluyen olefinas tales como, aunque no limitadas a, sustituyentes olefinicamente insaturados que incluyen ligandos terminados en vinilo, por ejemplo, but-3-enilo, prop-2-enilo y hex-5-enilo. Además, al menos dos grupos R, preferiblemente dos grupos R adyacentes, se unen para formar una estructura anular que tiene de 3 a 30 átomos seleccionados de carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo, silicio, germanio, aluminio, boro o una combinación de los mismos. Además, un grupo R del grupo sustituyente tal como 1-butanilo puede formar un enlace sigma del carbono al metal M.

Otros ligandos pueden unirse al metal M, tal como al menos un grupo saliente Q. Para los propósitos de esta memoria de patente y reivindicaciones añadidas, el término "grupo saliente" es cualquier ligando que puede separarse de un compuesto catalítico de metaloceno con ligando voluminoso para formar un catión catalítico de metaloceno con ligando voluminoso capaz de polimerizar una o más olefina(s). En una realización, Q es un ligando lábil monoaniónico que tiene un enlace sigma a M. Dependiendo del estado de oxidación del metal, el valor para n es 0, 1 o 2 o tal que la Fórmula (IV) anterior representa un compuesto catalítico de metaloceno con ligando voluminoso neutro.

Ejemplos de ligandos Q incluyen bases débiles tales como aminas, fosfinas, éteres, carboxilatos, dienos, radicales hidrocarbilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, hidruros o halógenos, o una combinación de los mismos. En otra realización, dos o más Q forman una parte de un anillo o sistema anular condensado. Otros ejemplos de ligandos Q incluyen aquellos sustituyentes para R como se describe anteriormente y que incluyen radicales ciclobutilo, ciclohexilo, heptilo, tolilo, trifluorometilo, tetrametileno, pentametileno, metilideno, metioxi, etoxi, propoxi, fenoxi, bis(N-metilamida), dimetilamida y dimetilfosfuro.

En otra realización, el activador soportado de la invención se utiliza con los compuestos catalíticos de metaloceno con ligando voluminoso de Fórmula (V) donde  $L^A$  y  $L^B$  están unidos por puente el uno al otro por al menos un grupo de unión por puente, A, como se representa en la Fórmula V:



Estos compuestos unidos por puente se conocen como compuestos catalíticos de metaloceno con ligando voluminoso, unidos por puente.  $L^A$ ,  $L^B$ , M, Q y n son como se definen anteriormente. Ejemplos no limitantes del grupo A de unión por puente incluyen grupos de unión por puente que contienen al menos un átomo del Grupo 13 a 16, a menudo denominado como resto divalente tal como, aunque no limitado a, al menos uno de átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, aluminio, boro, germanio y estaño o una combinación de los mismos. Preferiblemente el grupo A de unión por puente contiene un átomo de carbono, silicio o germanio, lo más preferiblemente A contiene al menos un átomo de silicio o al menos un átomo de carbono. El grupo de unión por puente puede además contener grupos sustituyentes R como se define anteriormente que incluyen halógenos y hierro. Ejemplos de grupo A de unión por puente pueden representarse por  $R'_2C$ ,  $R'_2Si$ ,  $R'_2SiR'_2Si$ ,  $R'_2Ge$ ,  $R'_2P$ , donde  $R'$  es independientemente, un grupo radical que es hidruro, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, organometaloide sustituido por hidrocarbilo, organometaloide sustituido por halocarbilo, boro disustituido, pnictógeno disustituido, chalcógeno disustituido, o halógeno o dos o más  $R'$  pueden unirse para formar un anillo o sistema anular. En una realización, los compuestos catalíticos de metaloceno con ligando voluminoso, de unión por puente, de Fórmula (V) tienen dos o más grupos A de unión por puente.

En otra realización, el activador soportado de la invención puede utilizarse con compuestos catalíticos de metaloceno con ligando voluminoso donde los sustituyentes R en los ligandos voluminosos  $L^A$  y  $L^B$  de Fórmulas (IV) y (V) están sustituidos con el mismo o diferente número de sustituyentes en cada uno de los ligandos voluminosos. En otra realización, los ligandos voluminosos  $L^A$  y  $L^B$  de fórmulas (IV) y (V) son diferentes los unos de los otros.

En otra realización, el activador soportado de la invención puede utilizarse con otros compuestos catalíticos de metaloceno con ligando voluminoso tal como los descritos en las Patentes de EE.UU. núms. 5.064.802, 5.145.819, 5.243.001, 5.239.022, 5.276.208, 5.296.434, 5.321.106, 5.329.031, 5.304.614, 5.677.401, 5.723.398, 5.753.578, 5.854.363, 5.856.547, 5.858.903, 5.859.158, 5.900.517 y 5.939.503 y las publicaciones PCT WO 93/08221, WO 93/08199, WO 95/07140, WO 98/11144, WO 98/41530, WO 98/41529, WO 98/46650, WO 99/02540 y WO 99/14221 y las publicaciones Europeas EP-A-0 578 838, EP-A-0 638 595, EP-B-0 513 380, EP-A1-0 816 372, EP-A2-0 839 834, EP-B1-0 632 819, EP-B1-0 748 821 y EP-B1-0 757 996.

En otra realización, el activador soportado de la invención puede utilizarse con catalizadores de metaloceno con ligando voluminoso que incluyen heteroátomos de unión por puente, compuestos de metaloceno con ligando monovoluminoso. Estos tipos de catalizador y sistemas catalíticos, se describen en, por ejemplo, las publicaciones PCT WO 92/00333, WO 94/07928, WO 91/04257, WO 94/03506, WO 96/00244, WO 97/15602 y WO 99/20637 y las Patentes de EE.UU. núms. 5.057.475, 5.096.867, 5.055.438, 5.198.401, 5.227.440 y 5.264.405 y la publicación Europea EP-A-0 420 436.

En esta realización, los activadores soportados de la invención se utilizan con un compuesto catalítico de metaloceno con ligando voluminoso representado por la Fórmula VI:

$L^cAJMQ_n$  (Fórmula VI)

5 donde M es un átomo metálico del Grupo 3 a 12 o un metal seleccionado del Grupo de actínidos y lantánidos de la Tabla Periódica de los Elementos, preferiblemente M es un metal de transición del Grupo 4 a 12, y más preferiblemente M es un metal de transición del Grupo 4, 5 o 6, y lo más preferiblemente M es metal de transición del Grupo 4 en cualquier estado de oxidación, especialmente Ti o Zr o Hf,  $L^c$  es un ligando voluminoso sustituido o no sustituido unido a M; J está unido a M; A está unido a  $L^c$  y J; J es un ligando auxiliar de heteroátomo; y A es un grupo de unión por puente; Q es un ligando aniónico univalente; y n es el número entero 0, 1 o 2. En la Fórmula (VI) anterior,  $L^c$ , A y J forman un sistema anular condensado. En una realización,  $L^c$  de fórmula (VI) es como se define anteriormente para  $L^A$ , A, M y Q de fórmula (VI) son como se definen anteriormente en la fórmula (V).

10 En la Fórmula (VI) J es un ligando que contiene heteroátomo en que J es un elemento con un número de coordinación de tres a partir del Grupo 15 o un elemento con un número de coordinación de dos del Grupo 16 de la Tabla Periódica de los Elementos. Preferiblemente J contiene un átomo de nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre con el nitrógeno siendo el más preferido.

15 En otra realización, el activador soportado de la invención se utiliza con un compuesto catalítico de metalloceno con ligando voluminoso que es un complejo de un metal, preferiblemente un metal de transición, un ligando voluminoso, preferiblemente un ligando unido en pi sustituido o no sustituido, y uno o más restos de heteroalilo, tal como los descritos en las Patentes de EE.UU. núms. 5.527.752 y 5.747.406, y el documento EP-B1-0 735 057.

En otra realización el activador soportado de la invención se utiliza con un compuesto catalítico de metalloceno con ligando, que puede representarse por la Fórmula (VII):

20  $L^D MQ_2(YZ)X_n$  Fórmula (VII)

25 Donde M es un metal del Grupo 3 a 16, preferiblemente un metal de transición del Grupo 4 a 12, y lo más preferiblemente un metal de transición del Grupo 4, 5 o 6;  $L^D$  es un ligando voluminoso que está unido a M; cada Q está independientemente unido a M y  $Q_2(YZ)$  forma un ligando polidentado unicargado; Q es un ligando aniónico univalente unido también a M; X es un grupo aniónico univalente cuando n es 2 o X es un grupo aniónico divalente cuando n es 1; n es 1 o 2.

30 En la Fórmula (VII),  $L^D$  se define por ser igual que  $L^A$  anterior y M son como se define anteriormente para la Fórmula (IV). Q es como se define anteriormente para la Fórmula (IV), preferiblemente Q se selecciona del grupo que consiste en -O-, -NR-,  $CR_2$ - y -S-; Y es o bien C o S; Z se selecciona del grupo que consiste en -OR-, -NR<sub>2</sub>-, -CR<sub>3</sub>-, -SR-, -SiR<sub>3</sub>-, -PR<sub>2</sub> y -H, y grupos arilo sustituidos o no sustituidos, con la condición de que cuando Q es -NR- entonces Z se selecciona de uno del grupo que consiste en -OR-, -NR<sub>2</sub>-, -SR-, -SiR<sub>3</sub>-, -PR<sub>2</sub> y -H; R se selecciona de un grupo que contiene carbono, silicio, nitrógeno, oxígeno y/o fósforo, preferiblemente donde R es un grupo hidrocarburo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, lo más preferiblemente un alquilo, cicloalquilo o un grupo arilo; n es un número entero de 1 a 4, preferiblemente 1 o 2; X es un grupo aniónico univalente cuando n es 2 o X es un grupo aniónico divalente cuando n es 1; preferiblemente X es un carbamato, carboxilato u otro resto heteroalilo descrito por la combinación Q, Y y Z.

35 En otra realización, el activador soportado de la invención se utiliza con unos compuestos catalíticos de metalloceno con ligando voluminoso, que incluyen complejos de ligando heterocíclico donde los ligandos voluminosos, el(los) anillo(s) o sistema(s) anular(es), incluyen uno o más heteroátomos o una combinación de los mismos. Ejemplos no limitantes de heteroátomos incluyen un elemento del Grupo 13 a 16, preferiblemente nitrógeno, boro, azufre, oxígeno, aluminio, silicio, fósforo y estaño. Ejemplos de estos compuestos catalíticos de metalloceno con ligando voluminoso se describen en los documentos WO 96/33202, WO 96/34021, WO 97/17379 y WO 98/22486 y EP-A1-0 874 005 y las Patentes de EE.UU. núms. 5.637.660, 5.539.124, 5.554.775, 5.756.611, 5.233.049, 5.744.417 y 5.856.258.

40 En otra realización, el activador soportado de la invención puede utilizarse con unos compuestos catalíticos de metalloceno con ligando voluminoso, que incluyen complejos conocidos como catalizadores de metal de transición basados en ligandos bidentados que contienen restos piridina o quinolina, tal como los descritos en el documento US 6103620. En otra realización, los compuestos catalíticos de metalloceno con ligando voluminoso son los descritos en las publicaciones PCT WO 99/01481 y WO 98/42664.

50 En otra realización, el activador soportado de la invención puede utilizarse con unos compuestos catalíticos de metalloceno con ligando voluminoso que pueden representarse por la Fórmula (VIII):

 $(Z)XA_r(YJ)_qMQ_n$  Fórmula (VIII)

55 donde M se selecciona del Grupo 3 a 13 o series de lantánidos y actínidos de la Tabla Periódica de los Elementos; Q está unido a M y cada Q es un anión monovalente, bivalente o trivalente; X e Y están unidos a M; uno o más de X e Y son heteroátomos, preferiblemente tanto X como Y son heteroátomos; Y está contenido en un anillo heterocíclico J, donde J comprende de 2 a 50 átomos distintos de hidrógeno, preferiblemente 2 a 30 átomos de

carbono; Z está unido a X, donde Z comprende 1 a 50 átomos distintos de hidrógeno, preferiblemente 1 a 50 átomos de carbono, preferiblemente Z es un grupo cíclico que contiene 3 a 50 átomos, preferiblemente 3 a 30 átomos de carbono; t es 0 o 1; cuando t es 1, A es un grupo de unión en puente unido a al menos uno de X, Y o J, preferiblemente X y J; q es 1 o 2; n es 1, 2, 3 o 4 dependiendo del estado de oxidación de M. En una realización, donde X es oxígeno o azufre, entonces Z es opcional. En otra realización, donde X es nitrógeno o fósforo, entonces Z está presente. En una realización, Z es preferiblemente un grupo arilo, más preferiblemente un grupo arilo sustituido.

Está también dentro del alcance de esta invención, en una realización, que los compuestos catalíticos de metalloceno con ligando voluminoso, que pueden utilizarse con el activador soportado de la invención incluyen complejos de  $Ni^{2+}$  y  $Pd^{2+}$  descritos en los artículos Johnson, et al., New Pd(II)- and Ni(II)- Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and  $\alpha$ -Olefins", J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414-6415 y Johnson, et al., "Copolymerization of Ethylene and Propylene with Functionalized Vinyl Monomers by Palladium(II) Catalysts", J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 267-268, y el documento WO 96/23010 publicado el 1 de agosto de 1996, el documento WO 99/02472, las Patentes de EE.UU. núms. 5.852.145, 5.866.663 y 5.880.241. Estos complejos puede ser tanto aductos de dialquileter, como productos de reacción alquilada de los complejos de dihaluro descritos que pueden activarse a un estado catiónico por los activadores de esta invención descritos posteriormente.

También incluido como catalizador de metalloceno con ligando voluminoso son los ligandos basados en diimina de compuestos metálicos del Grupo 8 a 10 descritos en las publicaciones PCT WO 96/23010 y WO 97/48735 y Gibson, et al., Chem. Comm. Págs. 849-850 (1998).

Otros catalizadores de metalloceno con ligando voluminoso, que pueden utilizarse con el activador soportado de la invención, son los complejos de imido con metal del Grupo 5 y 6 descritos en el documento EP-A2-0 816 384 y la Patente de EE.UU. núm. 5.851.945. Además, los compuestos catalíticos bis(amido) de unión por puente se describen en el documento WO 96/27439. Otros catalizadores de metalloceno con ligando voluminoso se describen como bis(ligandos de nitrógeno hidroxiaromáticos) en la Patente de EE.UU. núm. 5.852.146. Otros catalizadores de metalloceno que contienen uno o más átomos del Grupo 15 incluyen los descritos en el documento WO 98/46651. Aún otros catalizadores de metalloceno con ligando voluminoso metalloceno incluyen los catalizadores de metalloceno con ligando voluminoso multinuclear como se describe en el documento WO 99/20665.

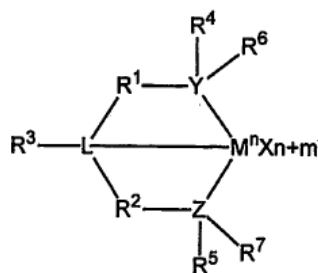
También se contempla que en una realización, los catalizadores de metalloceno con ligando voluminoso de la invención descrita anteriormente incluyen sus isómeros estructurales u ópticos o enantioméricos (isómeros meso y racémicos, por ejemplo véase la Patente de EE.UU. núm. 5.852.143) y mezclas de los mismos.

Catalizadores de polimerización que contienen un átomo del Grupo 15

El activador soportado de la invención también puede utilizarse con compuestos catalíticos de polimerización que contienen un átomo del Grupo 15. Generalmente, estos catalizadores incluyen un átomo metálico del Grupo 3 a 14, preferiblemente un átomo metálico del Grupo 3 a 7, más preferiblemente del Grupo 4 a 6, e incluso más preferiblemente del Grupo 4, unido a al menos un grupo saliente y además unido a al menos dos átomos del Grupo 15, al menos uno de los que está unido también a un átomo del Grupo 15 y 16 a través de otro grupo.

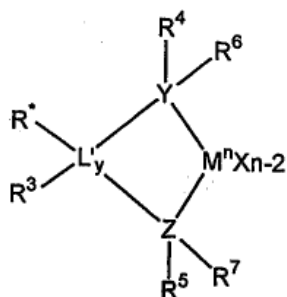
Preferiblemente, al menos uno de los átomos del Grupo 15 está unido también a un átomo del Grupo 15 o 16 a través de otro grupo que puede ser un grupo hidrocarburo C1 a C20, un grupo que contiene un heteroátomo, silicio, germanio, estaño, plomo o fósforo, en donde el átomo del Grupo 15 o 16 puede estar unido además a nada o un hidrógeno, un grupo que contiene un átomo del Grupo 14, un halógeno, o un grupo que contiene un heteroátomo, y en donde cada uno de los dos átomos del Grupo 15 están unidos además a un grupo cíclico y pueden estar unidos opcionalmente a hidrógeno, un halógeno, un heteroátomo o un grupo hidrocarbilo, o un grupo que contiene heteroátomo.

Los compuestos catalíticos de polimerización metálicos que contienen un átomo del Grupo 15 pueden representarse por las Fórmulas (IX) o (X):



Fórmula (IX) o





Fórmula (X)

en donde M es un metal de transición, preferiblemente un metal de grupo principal Grupo 3 a 14, preferiblemente un metal del Grupo 4, 5 o 6, y más preferiblemente un metal del Grupo 4, y lo más preferiblemente zirconio, titanio o hafnio,

- 5 cada X es independientemente un grupo saliente, preferiblemente un grupo saliente aniónico, y más preferiblemente hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, un heteroátomo, o un halógeno, y lo más preferiblemente un alquilo o un alquilo sustituido con arilo,

y es 0 o 1 (cuando y es 0 el grupo L' está ausente),

n es el estado de oxidación de M, preferiblemente +3, +4 o +5, y más preferiblemente +4,

- 10 m es la carga formal del ligando YZL o el YZL', preferiblemente 0, -1, -2 o -3, y más preferiblemente -2,

L es un elemento del Grupo 15 o 16, preferiblemente nitrógeno,

L' es un elemento del grupo 15 o 16 o grupo que contiene el Grupo 14, preferiblemente carbono, silicio o germanio,

Y es un elemento del Grupo 15, preferiblemente nitrógeno o fósforo, y más preferiblemente nitrógeno,

Z es un elemento del Grupo 15, preferiblemente nitrógeno o fósforo, y más preferiblemente nitrógeno,

- 15 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son independientemente un grupo hidrocarburo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo que contiene un heteroátomo que tiene hasta veinte átomos de carbono, silicio, germanio, estaño, plomo o fósforo, preferiblemente un grupo alquilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, arilo o aralquilo, más preferiblemente un grupo alquilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub> lineal, ramificado o cíclico, lo más preferiblemente un grupo hidrocarburo C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>.

- 20 R<sup>3</sup> está ausente, es un grupo hidrocarburo, hidrógeno, un halógeno, un grupo que contiene heteroátomo, preferiblemente un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado que tiene 1 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente R<sup>3</sup> está ausente, es hidrógeno o un grupo alquilo, y lo más preferiblemente hidrógeno.

- 25 R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo, grupo arilo sustituido, un grupo alquilo cíclico, un grupo alquilo cíclico sustituido, un grupo aralquilo cíclico, un grupo aralquilo cíclico sustituido o un sistema anular múltiple, preferiblemente que tiene hasta 20 átomos de carbono, más preferiblemente entre 3 y 10 átomos de carbono, e incluso más preferiblemente un grupo hidrocarburo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo arilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> o un grupo aralquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, o un grupo que contiene heteroátomo, por ejemplo, PR<sub>3</sub>, donde R es un grupo alquilo,

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden estar interconectados el uno al otro, y/o R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> pueden estar interconectados el uno al otro,

- 30 R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son independientemente ausentes, o hidrógeno, un grupo alquilo, halógeno, heteroátomo o un grupo hidrocarbilo, preferiblemente un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado que tiene 1 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente ausente, y

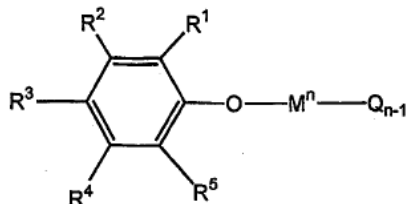
R\* está ausente, o es hidrógeno, un grupo que contiene un átomo del Grupo 14, un halógeno, grupo que contiene heteroátomo.

- 35 Por "carga formal del ligando YZL o YZL'", se entiende la carga del ligando entero ausente el metal y los grupos salientes X. Por "R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden además estar interconectados" se entiende que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden estar unidos directamente el uno al otro o pueden estar unidos el uno al otro a través de otros grupos. Por "R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> pueden estar además interconectados" se entiende que R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> pueden estar unidos directamente el uno al otro o pueden estar unidos el uno al otro a través de otros grupos.

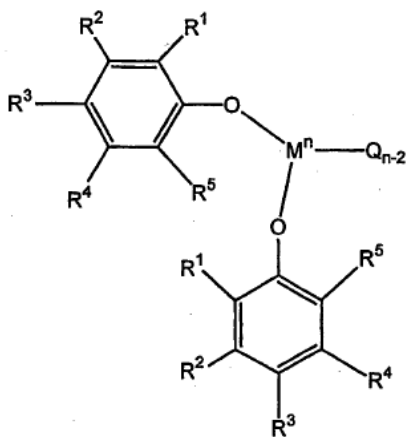
Composiciones catalíticas de metal de transición con fenóxido

El activador soportado de la invención puede usarse además con compuestos catalíticos de metal de transición con fenóxido. Generalmente, estos complejos son compuestos de metal de transición del Grupo 3 a 10 o metal lantánido ligado a fenóxido sustituido con heteroátomo en donde el metal está unido al oxígeno del grupo fenóxido.

5 Los compuestos catalíticos de metal de transición con fenóxido pueden representarse por la Fórmula XI o XII:



Fórmula (XI)



Fórmula (XII)

10 en donde R<sup>1</sup> es hidrógeno o un grupo C<sub>4</sub> a C<sub>100</sub>, preferiblemente un grupo alquilo terciario, preferiblemente un grupo alquilo C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub>, preferiblemente un grupo alquilo terciario C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub>, preferiblemente un grupo C<sub>4</sub> a C<sub>100</sub> neutro y puede o no además estar unido a M; al menos uno de R<sup>2</sup> a R<sup>5</sup> es un grupo que contiene heteroátomo, el resto de R<sup>2</sup> a R<sup>5</sup> son independientemente hidrógeno o un grupo C<sub>1</sub> a C<sub>100</sub>, preferiblemente un grupo alquilo C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub>, ejemplos preferidos de los cuales incluyen butilo, isobutilo, t-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, isohexilo, octilo, isooctilo, decilo, nonilo, dodecilo y cualquiera de R<sup>2</sup> a R<sup>5</sup> además puede o no estar unido a M;

cada grupo R<sup>1</sup> a R<sup>5</sup> puede estar independientemente sustituido o no sustituido con otros átomos, incluyendo heteroátomos o grupo(s) que contiene(n) heteroátomo:

15 O es oxígeno;

M es un metal de transición del Grupo 3 al Grupo 10 o metal lantánido, preferiblemente un metal del Grupo 4, preferiblemente M es Ti, Zr o Hf;

n es el estado de valencia del metal M, preferiblemente 2, 3, 4 o 5; y

20 Q es, y cada Q puede ser independientemente, un grupo alquilo, halógeno, bencilo, amida, carboxilato, carbamato, tiolato, hidruro o alcóxido, o un enlace a un grupo R que contiene un heteroátomo que puede ser cualquiera o R<sup>1</sup> a R<sup>5</sup>.

25 Un grupo que contiene heteroátomo puede ser cualquier heteroátomo o un heteroátomo unido a carbono, silicio u otro heteroátomo. Heteroátomos preferidos incluyen boro, aluminio, silicio, nitrógeno, fósforo, arsénico, estaño, plomo, antimonio, oxígeno, selenio y telurio. Heteroátomos particularmente preferidos incluyen nitrógeno, oxígeno, fósforo y azufre. Heteroátomos incluso más particularmente preferidos incluyen nitrógeno y oxígeno. El heteroátomo en sí mismo puede estar unido directamente al anillo fenóxido o puede estar unido a otro átomo o átomos que están unidos al anillo fenóxido. El grupo que contiene heteroátomo puede contener uno o más de los mismos o diferentes heteroátomos. Grupos que contienen heteroátomos preferidos incluyen iminas, aminas, óxidos, fosfinas, éteres,

cetona, heterocíclicos, oxazolinas y tioéteres. Grupos que contienen heteroátomos particularmente preferidos incluyen iminas. Cualquiera de dos grupos R adyacentes pueden formar estructuras multi-anulares. En una realización cualquiera de dos o más grupos R no forman un anillo de 5 miembros.

- 5 En una realización preferida el compuesto de metal de transición con fenóxido sustituido con heteroátomo es un compuesto de metal de transición del Grupo 4 con iminofenóxido, y más preferiblemente un compuesto de iminofenóxidozirconio.

Otros compuestos catalíticos de metaloceno con ligando voluminoso

- 10 Otros catalizadores que pueden usarse con los activadores soportados de esta invención son aquellos complejos imido con metal del Grupo 5 y 6 descritos en el documento EP-A2-0 816 384 y la Patente de EE.UU. núm. 5.851.945. Además, otros catalizadores que pueden usarse con los activadores soportados de esta invención incluyen compuestos del Grupo 4 de bis(arilamido) con unión en puente descritos por D.H. McConville, et al., en *Organometallics* 1995, 14, 5478-5480. Los compuestos catalíticos de bis(amido) con unión de puente se describen en el documento WO 96/27439, pueden además activarse por las composiciones de la presente invención. Otros catalizadores adecuados que pueden usarse con los activadores soportado de esta invención se describen como bis(ligandos de nitrógeno hidroxiaromáticos) en la Patente de EE.UU. núm. 5.852.146. Otros catalizadores que contienen uno o más átomos del Grupo 15 que pueden usarse con los activadores soportados de esta invención. Aún otros catalizadores que pueden usarse con los activadores soportados de esta invención incluyen aquellos catalizadores de metaloceno con ligando voluminoso multinuclear como se describe en el documento WO 99/20665.

- 20 También se contempla que en una realización, el activador soportado de las invenciones se utilicen con catalizadores de metaloceno con ligando voluminoso incluyendo sus isómeros estructurales u ópticos o enantioméricos (isómeros meso y racémicos, por ejemplo véase la Patente de EE.UU. núm. 5.852.143) y mezclas de los mismos.

En otra realización, se contempla además que los catalizadores de polimerización, descritos anteriormente puedan usarse en combinación con el(los) activador(es) y sistema activador de la presente invención.

- 25 El compuesto catalítico puede ser compuesto de metal de transición con bisindenilo con unión por puente. Ejemplos de compuestos de metal de transición tipo metaloceno correspondientes a fórmulas (IV) y (V) incluyen:

*rac*-dimetilsilil-bis(indenil)hafniodimetilo,

*rac*-dimetilsilil-bis(indenil)hafniodicloruro,

*rac*-dimetilsilil-bis(indenil)zirconiodimetilo,

- 30 *rac*-dimetilsilil-bis(indenil)zirconiodicloruro,

*rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-4-fenil-indenil)hafniodimetilo,

*rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-4-fenil-indenil)hafniodicloruro,

*rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-4-fenil-indenil)zirconiodimetilo,

*rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-4-fenil-indenil)zirconiodicloruro,

- 35 *rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-benzindenil)hafniodimetilo,

*rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-benzindenil)hafniodicloruro,

*rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-benzindenil)zirconiodimetilo,

*rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-benzindenil)zirconiodicloruro,

*rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-indenil)zirconiodimetilo,

- 40 *rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-indenil)hafniodimetilo,

*rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-indenil)hafniodicloruro,

*rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-indenil)zirconiodicloruro,

*rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-4-naftil-indenil)hafniodimetilo,

*rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-4-naftil-indenil)zirconiodicloruro,

- 45 *rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-4-naftil-indenil)hafniodicloruro,

- rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-4-naftil-indenil)zirconiodimetilo,  
*rac*-etilen-bis(indenil)hafniodimetilo,  
*rac*-etilen-bis(indenil)hafniodicloruro,  
*rac*-etilen-bis(indenil)zirconiodimetilo,  
5 *rac*-etilen-bis(indenil)zirconiodicloruro,  
*rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-4-(2'-metil-fenil)-indenil)hafniodimetilo,  
*rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-4-(2'-metil-fenil)-indenil)hafniodicloruro,  
*rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-4-(2'-metil-fenil)-indenil)zirconiodimetilo,  
*rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-4-(2'-metil-fenil)-indenil)zirconiodicloruro,  
10 *rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-4-(4'-metil-fenil)-indenil)hafniodimetilo,  
*rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-4-(4'-metil-fenil)-indenil)hafniodicloruro,  
*rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-4-(4'-metil-fenil)-indenil)zirconiodimetilo,  
*rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-4-(4'-metil-fenil)-indenil)zirconiodicloruro,  
*rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)hafniodimetilo,  
15 *rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)hafniodicloruro,  
*rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)zirconiodimetilo,  
*rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)zirconiodicloruro,  
*rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)hafniodimetilo,  
*rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)hafniodicloruro,  
20 *rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)zirconiodimetilo,  
*rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)zirconiodicloruro,  
*rac*-dimetilsilil-(2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)(2-isopropil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)hafniodimetilo,  
*rac*-dimetilsilil-(2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)(2-isopropil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)hafniodicloruro,  
*rac*-dimetilsilil-(2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)(2-isopropil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)zirconiodicloruro,  
25 *rac*-dimetilsilil-(2-metil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)(2-isopropil-4-(4'-terc-butil-fenil)-indenil)zirconiodimetilo,  
*rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-4,6-diisopropil-indenil)hafniodimetilo,  
*rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-4,6-diisopropil-indenil)zirconiodimetilo,  
*rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-4,6-diisopropil-indenil)zirconiodicloruro,  
*rac*-dimetilsilil-bis(2-metil-4,6-diisopropil-indenil)hafniodicloruro,  
30 bis(ciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
bis(ciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
bis(pentametilciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
bis(pentametilciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
bis(ciclopentadienil)(pentametilciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
35 bis(ciclopentadienil)(pentametilciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
bis(1-metil,4-butilciclopentadienil)zirconiodicloruro,

- bis(1-metil,4-butilciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
 bis(1-metil,4-butilciclopentadienil)zirconiodimetóxido,  
 bis(1-metil,4-butilciclopentadienil)zirconiodibencilo,  
 bis(1-metil,4-butilciclopentadienil)zirconiodifluoruro,  
 5 bis(1-metil,4-butilciclopentadienil)zirconiodiamida,  
 bis(1-metil,4-etilciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
 bis(1-metil,4-etilciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
 bis(1-metil,4-bencilciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
 bis(1-metil,4-bencilciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
 10 bis(1-metil,3-butilciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
 bis(1-metil,3-butilciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
 bis(1-metil,3-n-propilciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
 bis(1-metil,3-n-propilciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
 bis(1-metil,3-iso-propilciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
 15 bis(1-metil,3-iso-propilciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
 bis(1,3-dimetilciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
 bis(1,3-dimetilciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
 bis(n-propilciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
 bis(n-propilciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
 20 bis(n-propilciclopentadienil)zirconiodifluoruro,  
 bis(n-propilciclopentadienil)zirconiodiamida,  
 bis(n-propilciclopentadienil)zirconiodibencilo,  
 bis(n-propilciclopentadienil)zirconiodimetóxido,  
 bis(n-propilciclopentadienil)hafniodicloruro,  
 25 bis(n-propilciclopentadienil)hafniodimetilo,  
 bis(n-propilciclopentadienil)hafniodifluoruro,  
 bis(n-propilciclopentadienil)hafniodiamida,  
 bis(n-propilciclopentadienil)hafniodibencilo,  
 bis(n-propilciclopentadienil)hafniodimetóxido,  
 30 bis(n-butilciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
 bis(n-butilciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
 bis(terc-butilciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
 bis(terc-butilciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
 bis(bencilciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
 35 bis(bencilciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
 bis(bencilciclopentadienil)(pentametilciclopentadienil)zirconiodimetilo,

- bis(bencilciclopentadienil)(pentametilciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
 bis(propilciclopentadienil)(pentametilciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
 bis(propilciclopentadienil)(pentametilciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
 bis(propilciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
 5 bis(propilciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
 bis(tetrametil,propilciclopentadienil)(pentametilciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
 bis(tetrametil,propilciclopentadienil)(pentametilciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
 bis(tetrametil,propilciclopentadienil)(ciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
 bis(tetrametil,propilciclopentadienil)(ciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
 10 dimetilsililbis(ciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
 dimetilsililbis(ciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
 dimetilsililbis(ciclopentadienil)zirconiodimetóxido,  
 dimetilsililbis(ciclopentadienil)zirconiodiamida,  
 dimetilsililbis(ciclopentadienil)zirconiodifluoruro,  
 15 dimetilsililbis(ciclopentadienil)zirconiodiyoduro,  
 dimetilsililbis(ciclopentadienil)zirconiodibromuro,  
 dimetilsililbis(pentametilciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
 dimetilsililbis(pentametilciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
 dimetilsililbis(pentametilciclopentadienil)zirconiodifluoruro,  
 20 dimetilsililbis(pentametilciclopentadienil)zirconiodimetóxido,  
 dimetilsililbis(pentametilciclopentadienil)zirconiodiamida,  
 dimetilsililbis(pentametilciclopentadienil)zirconiodibromuro,  
 dimetilsililbis(pentametilciclopentadienil)zirconiodibencilo,  
 dimetilsililbis(ciclopentadienil)(pentametilciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
 25 dimetilsililbis(ciclopentadienil)(pentametilciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
 dimetilsililbis(ciclopentadienil)(pentametilciclopentadienil)zirconiodimetóxido,  
 dimetilsililbis(ciclopentadienil)(pentametilciclopentadienil)zirconiodibromuro,  
 dimetilsililbis(ciclopentadienil)(pentametilciclopentadienil)zirconiodiamida,  
 dimetilsililbis(ciclopentadienil)(pentametilciclopentadienil)zirconiodifluoruro,  
 30 dimetilsililbis(ciclopentadienil)(pentametilciclopentadienil)zirconiodibencilo,  
 dimetilsililbis(1-metil,4-butilciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
 dimetilsililbis(1-metil,4-butilciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
 dimetilsililbis(1-metil,4-butilciclopentadienil)zirconiodimetóxido,  
 dimetilsililbis(1-metil,4-butilciclopentadienil)zirconiodibromuro,  
 35 dimetilsililbis(1-metil,4-butilciclopentadienil)zirconiodifluoruro,  
 dimetilsililbis(1-metil,4-butilciclopentadienil)zirconiodiamida,

- dimetilsililbis(1-metil,4-butilciclopentadienil)zirconiodimetóxido,  
 dimetilsililbis(1-metil,4-butilciclopentadienil)zirconiodibencilo,  
 dimetilsililbis(1-metil,4-etilciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
 dimetilsililbis(1-metil,4-etilciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
 5 dimetilsililbis(1-metil,4-bencilciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
 dimetilsililbis(1-metil,4-bencilciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
 dimetilsililbis(1-metil,3-butilciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
 dimetilsililbis(1-metil,3-butilciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
 dimetilsililbis(1-metil,3-n-propilciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
 10 dimetilsililbis(1-metil,3-n-propilciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
 dimetilsililbis(1-metil,3-iso-propilciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
 dimetilsililbis(1-metil,3-iso-propilciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
 dimetilsililbis(1,3-dimetilciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
 dimetilsililbis(1,3-dimetilciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
 15 dimetilsililbis(n-propilciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
 dimetilsililbis(n-propilciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
 dimetilsililbis(n-butilciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
 dimetilsililbis(n-butilciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
 dimetilsililbis(terc-butilciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
 20 dimetilsililbis(terc-butilciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
 dimetilsililbis(bencilciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
 dimetilsililbis(bencilciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
 dimetilsililbis(bencilciclopentadienil)(pentametilciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
 dimetilsililbis(bencilciclopentadienil)(pentametilciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
 25 dimetilsililbis(propilciclopentadienil)(pentametilciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
 dimetilsililbis(propilciclopentadienil)(pentametilciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
 dimetilsililbis(propilciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
 dimetilsililbis(propilciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
 dimetilsililbis(tetrametil,propilciclopentadienil)(pentametilciclopentadienil)zirconiodimetilo,  
 30 dimetilsililbis(tetrametil,propilciclopentadienil)(pentametilciclopentadienil)zirconiodicloruro,  
 dimetilsililbis(tetrametil,propilciclopentadienil)(ciclopentadienil)zirconiodimetilo, y  
 dimetilsililbis(tetrametil,propilciclopentadienil)(ciclopentadienil)zirconiodicloruro.

#### Procedimiento de polimerización

- 35 Los activadores soportados de la invención y sistemas catalíticos que utilizan los activadores soportados descritos anteriormente son adecuados para usar en cualquier procedimiento de prepolimerización y/o polimerización sobre un amplio intervalo de temperaturas y presiones. Las temperaturas pueden estar en el intervalo de -60°C a 280°C, preferiblemente de 50°C a 200°C. En otra realización la temperatura de polimerización está por encima de 0°C, por encima de 50°C, por encima de 80°C, por encima de 100°C, por encima de 150°C o por encima de 200°C. En una

realización las presiones empleadas pueden estar en el intervalo de 1 atmósfera (1 bar) a 500 atmósferas (500 bar) o mayor.

5 Los procedimientos de polimerización incluyen disolución, fase gaseosa, fase en suspensión y un procedimiento a alta presión o una combinación de los mismos. Se prefiere particularmente una polimerización en fase gaseosa o fase en suspensión de una o más olefina(s) al menos una de las cuales es etileno o propileno.

10 En una realización, el procedimiento de la invención se dirige hacia un procedimiento de polimerización en disolución, a alta presión, en suspensión o en fase gaseosa, de uno o más monómeros de olefina que tiene de 2 a 30 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 12 átomos de carbono, y más preferiblemente 2 a 8 átomos de carbono. La invención está particularmente bien adaptada a la polimerización de dos o más monómeros de olefina de etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metil-penteno-1, hexeno-1, octeno-1 y deceno-1.

15 Otros monómeros útiles en el procedimiento de la invención incluyen monómeros etilénicamente insaturados, diolefinas que tienen 4 a 18 átomos de carbono, dienos conjugados o no conjugados, polienos, monómeros de vinilo y olefinas cíclicas. Los monómeros útiles en la invención pueden incluir norborneno, norbornadieno, isobutileno, isopreno, vinilbenzociclobutano, estirenos, estireno sustituido con alquilo, etiliden-norborneno, dicitlopentadieno y ciclopenteno.

En otra realización del procedimiento de la invención, se produce un copolímero de etileno, donde con etileno, un comonómero que tiene al menos una alfa-olefina que tiene de 4 a 15 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono, y lo más preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono, se polimeriza en un procedimiento en fase gaseosa.

20 En otra realización del procedimiento de la invención, se polimeriza etileno o propileno con al menos dos comonómeros diferentes, opcionalmente uno de los cuales puede ser un dieno, para formar un terpolímero.

En una realización, la invención se dirige al procedimiento de polimerización, particularmente un procedimiento en fase gaseosa o fase en suspensión, para polimerizar propileno solo o con uno o más monómeros distintos que incluyen etileno, y/u otras olefinas que tienen de 4 a 12 átomos de carbono.

25 Típicamente en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa se emplea un ciclo continuo donde en una parte del ciclo de un sistema reactor, una corriente de gas en ciclo, conocido por otro lado como una corriente de reciclaje o medio fluidizante, se calienta en el reactor mediante el calor de polimerización. Este calor se elimina de la composición de reciclado en otra parte del ciclo mediante un sistema de enfriamiento externo al reactor. Generalmente, en un procedimiento de lecho fluidizado gaseoso para producir polímeros, una corriente gaseosa que  
30 contiene uno o más monómeros se cicla continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia de un catalizador bajo condiciones reactivas. La corriente gaseosa se retira del lecho fluidizado y se recicla de nuevo al reactor. De forma simultánea, el producto polimérico se retira del reactor y se añade monómero fresco para sustituir el monómero polimerizado. (Véase por ejemplo, las Patentes de EE.UU. núms. 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.317.036, 5.352.749, 5.405.922, 5.436.304, 5.453.471, 5.462.999, 5.616.661 y 5.668.228.

35 La presión del reactor en un procedimiento en fase gaseosa puede variar de 100 psig (690 kPa) a 500 psig (3448 kPa), preferiblemente en el intervalo de 200 psig (1379 kPa) a 400 (2759 kPa), más preferiblemente en el intervalo de 250 psig (1724 kPa) a 350 psig (2414 kPa).

40 La temperatura del reactor en un procedimiento en fase gaseosa puede variar de 30°C a 120°C, preferiblemente de 60°C a 115°C, más preferiblemente en el intervalo de 70°C a 110°C, y lo más preferiblemente en el intervalo de 70°C a 95°C. En otra realización, la temperatura del reactor en un procedimiento en fase gaseosa está por encima de 60°C.

45 Otros procedimientos en fase gaseosa contemplados por el procedimiento de la invención incluyen procedimientos de polimerización en serie o multietapa. Además los procedimientos en fase gaseosa contemplados por la invención incluyen los descritos en las Patentes de EE.UU. núms. 5.627.242, 5.665.818 y 5.677.375, y las publicaciones Europeas EP-A-0 794 200, EP-A-0 802 202 y EP-B-0 634 421.

50 En otra realización, el reactor utilizado en la presente invención es capaz y el procedimiento de la invención está produciendo más que 500 lbs de polímero por hora (227 kg/h) a 200.000 lbs/h (90.900 kg/h) o más de polímero, preferiblemente más que 1000 lbs/h (455 kg/h), más preferiblemente más que 10.000 lbs/h (4540 kg/h), incluso más preferiblemente más que 25.000 lbs/h (11.300 kg/h), aún más preferiblemente más que 35.000 lbs/h (15.900 kg/h),  
aún incluso más preferiblemente más que 50.000 lbs/h (22.700 kg/h) y lo más preferiblemente más que 65.000 lbs/h (29.000 kg/h) a más que 100.000 lbs/h (45.500 kg/h).

55 Un procedimiento de polimerización en suspensión generalmente usa presiones en el intervalo de 1 a 50 atmósferas (1 a 50 bar) e incluso mayores y temperaturas en el intervalo de 0°C a 120°C. En otra realización, la temperatura del procedimiento en suspensión está por encima de 100°C. En una polimerización en suspensión, una suspensión de polímero sólido, particulado, se forma en un medio diluyente de polimerización líquida al que se añaden etileno y



comonómeros y a menudo hidrógeno junto con catalizador. La suspensión que incluye el diluyente se elimina de forma intermitente o continua del reactor donde los componentes volátiles se separan del polímero y se recicla, opcionalmente después de una destilación, al reactor. El diluyente líquido empleado en el medio de polimerización es típicamente un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, preferiblemente un alcano ramificado. El medio empleado debería ser líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando se usa un medio propano el procedimiento debe operarse por encima de la temperatura y presión crítica del diluyente de reacción. Preferiblemente, se emplea un medio hexano o isobutano.

En otra realización, la técnica de polimerización de la invención se denomina como polimerización en forma de partícula, o un procedimiento en suspensión donde la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la que el polímero entra en disolución. Dicha técnica es bien conocida en la técnica, y descrita en, por ejemplo, la Patente de EE.UU. núm. 3.248.179. Otros procedimientos en suspensión incluyen los que emplean un reactor en bucle y los que utilizan una pluralidad de reactores agitados en serie, paralelo o combinaciones de los mismos. Ejemplos de procedimientos en suspensión incluyen procedimientos en bucle continuo o tanque agitado. Además, otros ejemplos de procedimientos en suspensión se describen en la Patente de EE.UU. núm. 4.613.484.

En otra realización el reactor usado en el procedimiento en suspensión de la invención es capaz de y el procedimiento de la invención está produciendo más que 2000 lbs de polímero por hora (907 kg/h), más preferiblemente más que 5000 lbs/h (2268 kg/h), y lo más preferiblemente más que 10.000 lbs/h (4540 kg/h). En otra realización el reactor de suspensión usado en el procedimiento de la invención está produciendo más que 15.000 lbs de polímero por hora (6804 kg/h), preferiblemente más que 25.000 lbs/h (11.340 kg/h) a aproximadamente 100.000 lbs/h (45.000 kg/h).

Ejemplos de procedimientos en disolución se describen en las Patentes de EE.UU. núms. 4.271.060, 5.001.205, 5.236.998 y 5.589.555 y el documento WO 99/32525.

En una realización del procedimiento de la invención es el procedimiento, preferiblemente un procedimiento en fase de suspensión o gaseosa se opera en presencia del sistema catalítico de la invención y en ausencia de o esencialmente libre de cualquier barredor, tal como trietilaluminio, trimetilaluminio, tri-isobutilaluminio y tri-n-hexilaluminio y cloruro de dietilaluminio y dibutilzinc. El procedimiento se describe en el documento WO 96/08520 y las Patentes de EE.UU. núms. 5.712.352 y 5.763.543.

En otra realización, el método de la invención prevé la inyección del sistema catalítico de la invención en un reactor, particularmente un reactor en fase gaseosa. El catalizador de polimerización en forma líquida puede alimentarse con un activador, y/o un soporte, y/o un activador soportado junto o de forma separada a un reactor. Los métodos de inyección descritos en el documento WO 97/46599, pueden utilizarse.

En realizaciones del procedimiento de esta invención, el sistema catalítico puede emplearse en procedimientos en fase líquida (disolución, lechada, suspensión, fase de bulto o combinaciones de las mismas), en líquido a alta presión, o fluido supercrítico o fase gaseosa. Cada uno de estos procedimientos puede emplearse en reactores únicos, en paralelo o en serie. Los procedimientos líquidos comprenden poner en contacto el etileno y/o  $\alpha$ -olefina y al menos un monómero de olefina disustituido vecinalmente con el sistema catalítico descrito en este documento en un diluyente o disolvente adecuado y permitir a los monómeros reaccionar durante un tiempo suficiente para producir realizaciones de los copolímeros de la invención. Uno o más de los monómeros usados en la polimerización pueden utilizarse como un disolvente y/o diluyente, generalmente en polimerizaciones homogéneas en el monómero o monómeros líquidos. Los disolventes de hidrocarbilo también son adecuados, tanto alifáticos como aromáticos, incluyendo hexano y tolueno. Los procedimientos de bulto y en suspensión pueden típicamente llevarse a cabo poniendo en contacto los catalizadores con una suspensión de monómero líquido, estando soportado el sistema catalítico. Los procedimientos en fase gaseosa pueden usar un catalizador soportado y pueden llevarse a cabo de cualquier manera conocida por ser adecuada para producir homopolímeros o copolímeros de etileno por medio de polimerización de coordinación. Ejemplos ilustrativos pueden encontrarse en los documentos US 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.382.638, 5.352.749, 5.436.304, 5.453.471, 5.463.999 y WO 95/07942.

Generalmente, la temperatura de reacción de polimerización puede variar de  $-50^{\circ}\text{C}$  a  $250^{\circ}\text{C}$ . Las condiciones de temperatura de reacción pueden ser de  $-20^{\circ}\text{C}$  a  $220^{\circ}$ , o por debajo de  $200^{\circ}\text{C}$ . La presión puede variar de 1 mm Hg ( $1,33 \times 10^{-3}$  bar) a 2500 bar, o de 0,1 bar a 1600 bar, o de 1,0 a 500 bar. Donde se buscan copolímeros de menor peso molecular, por ejemplo,  $M_n \leq 10.000$ , puede ser adecuado conducir los procedimientos de reacción a temperaturas por encima de  $0^{\circ}\text{C}$  y presiones por debajo de 500 bar.

#### Productos poliméricos

Los polímeros producidos por el procedimiento de la invención pueden usarse en una amplia variedad de productos y aplicaciones de uso final. Los polímeros producidos pueden ser homo- o co-polímeros de etileno y propileno e incluyen polietileno lineal de baja densidad, elastómeros, plastómeros, polietilenos de alta densidad, polietilenos de densidad media, polietilenos de baja densidad, polipropileno y copolímeros de polipropileno. Los polímeros, típicamente copolímeros basados en etileno, tienen una densidad de  $0,86 \text{ g/cm}^3$  a  $0,97 \text{ g/cm}^3$ , midiéndose la densidad de acuerdo con la norma ASTM-D-1238. Una descripción de copolímeros de etileno- $\alpha$ -olefina elastoméricos

con respecto a la cristalinidad aparece en el documento U.S. 5.767.208. El término “copolímero”, como se usa en este documento, puede significar un polímero derivado de 2 o más tipos monoméricos. Por consiguiente, los polímeros descritos como por ejemplo, EP y EPB que contienen respectivamente etileno, y propileno y etileno, propileno y 1-buteno, se denominarán a ambos como copolímeros. Las  $\alpha$ -olefinas comprenden así propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-dodeceno, 4-metil-1-penteno, 5-metil-1-noneno, 3-metil-1-penteno, 3,5,5-trimetil-1-hexeno, vinilciclohexano, o combinaciones de los mismos. Las diolefinas incluyen aquellas descritas en la bibliografía para copolímeros de etileno, que incluyen caucho EPDM, la descripción del documento US 5.767.208 anterior, puede ser relevante a este respecto. Ejemplos incluyen diolefinas acíclicas de cadena lineal, diolefinas acíclicas ramificadas, diolefinas alicíclicas de un solo anillo, diolefinas de anillo condensado y con unión por puente, alicíclicas, multianulares, alquenos sustituidos con cicloalqueno o combinaciones de las mismas. Ejemplos incluyen 1,4-hexadieno, dicitropentadieno, 5-etiliden-2-norborneno, vinilciclohexeno, 5-vinil-2-norborneno, o combinaciones de los mismos. Los polímeros basados en propileno producidos incluyen polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico y copolímeros aleatorios, en bloque o de impacto.

Los polímeros de las realizaciones de la invención pueden tener un valor  $M_n$  (peso molecular promedio en número) de 300 a 1.000.000, o entre de 700 a 300.000. Para aplicaciones de bajo peso molecular en peso, tales como los copolímeros útiles en composiciones de lubricación y fuel-oil, un  $M_n$  de 300 a 20.000 se contempla, o menos que o igual a 10.000. Adicionalmente, el copolímero de realizaciones de la invención comprenderá una distribución de peso molecular (MWD) en el intervalo de  $\geq 1$ , o  $\geq 1,5$  o  $\leq 6$ , o  $\leq 4$  o  $\leq 3$ .

Los polímeros de esta invención pueden mezclarse y/o coextruirse con cualquier otro polímero. Ejemplos de otros polímeros incluyen polietilenos de baja densidad lineales, elastómeros, plastómeros, polietileno de baja densidad a alta presión, polietilenos de alta densidad, polipropileno isotáctico y copolímeros de etileno y propileno.

Los polímeros producidos por el procedimiento de la invención y mezclas de los mismos son útiles en operaciones de formación tales como extrusión y co-extrusión en película, lámina y fibra, además de moldeo por soplado, moldeo por inyección, roto-moldeo. Las películas incluyen películas sopladas o fundidas formadas por coextrusión o por laminación útiles como película ajustable, película adherente, película extensible, película de sellado o películas orientadas.

## Ejemplos

### Procedimientos de polimerización

#### 1. Polimerizaciones de propileno

Las polimerizaciones de los catalizadores soportados descritos en los Ejemplos 1 y 2, además de los Ejemplos Comparativos 1 y 2, se llevaron a cabo en un reactor zipperclave de 1L (Autoclave Engineers) equipado con un agitador neumático y un termopar para el control de temperatura. La temperatura se controló por medio de una camisa enfriada con agua. La presión y temperatura del autoclave se monitorizó utilizando Labview.

Todas las polimerizaciones se llevaron a cabo utilizando un barredor de trietilaluminio (TEAL) (0,25 mmoles; 5 mL de una disolución de tolueno 0,05M), 400 mL de propileno, 7,5 psig (52 kPa) de hidrógeno (en volumen de 1L), una velocidad de agitación de 500 rpm. Adicionalmente, todos los experimentos se llevaron a cabo a 70°C durante 1 hora. Antes de cada experimento, el reactor autoclave de 1L se purgó con  $N_2$  a 95°C durante una hora. En una caja seca llena de nitrógeno, a un vial de 15 mL se añadieron 5 mL de una disolución de TEAL 0,05M (en tolueno). El vial se selló con una membrana y tapón de aluminio, se sacó de la caja seca y, mientras se soplaba con  $N_2$ , se añadió al reactor por medio de una cánula. Después de la adición del barredor, un recipiente de gas de 50  $cm^3$  presurizado a 30 psig (207 kPa) de hidrógeno se conectó al autoclave, bajo una purga de nitrógeno, y se expandió en el autoclave de 1L hasta que el calibrador del recipiente leyó 7,5 psig (52 kPa). Esto se siguió por la adición de 400 mL de propileno líquido. La entrada de  $N_2$  se cerró entonces y el reactor se ventiló para liberar el exceso de  $N_2$ . El agitador se puso a 500 rpm y el reactor se calentó a 70°C. En la caja seca, en un tubo catalizador se añadieron 20-50 mg de suspensión de catalizador/aceite mineral y 5 mL de tolueno anhidro. A menos que se anote otra cosa, todas las cargas de catalizador son 0,015 mmoles/g de arcilla (silicato laminar de intercambio iónico). Mientras se soplaba con  $N_2$ , el tubo catalizador se montó en el reactor, y los contenidos se añadieron con  $N_2$  a alta presión (550 psig (3792 kPa)). La mezcla de reacción se agitó durante una hora a 70°C. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se enfrió y se apagó ventilando el propileno y exponiendo los contenidos a la atmósfera. El polímero se aisló, y se secó a temperatura ambiente. La productividad del catalizador se calculó dividiendo el rendimiento de polímero por el peso total de la carga de catalizador por el tiempo en horas.

#### 2. Polimerizaciones de etileno/hexeno

##### A. Ejemplos (y Ejemplos Comparativos) 3 y 4

Las polimerizaciones de los catalizadores soportados descritos en los Ejemplos 3 y 4, además de los Ejemplos Comparativos 3 y 4, se llevaron a cabo en un reactor zipperclave de 1L (Autoclave Engineers) equipado con un agitador neumático y un termopar para el control de la temperatura. La temperatura se controló por medio de una

camisa dual de calor y enfriamiento por agua. La presión y temperatura del autoclave se monitorizó utilizando Labview.

5 Todas las polimerizaciones se llevaron a cabo utilizando triisobutilaluminio (TIBAI) como el barredor, 10-30 mL de 1-hexeno anhidro, 300 mL de hexano anhidro, a una presión continua de etileno de 130 psig (1137 kPa), y una  
 10 velocidad de agitación de 500 rpm. Adicionalmente, todos los experimentos se llevaron a cabo a 85°C durante 40 minutos. En la caja seca, se cargaron 25-50 mg de catalizador en un tubo catalizador y 5 mL de tolueno anhidro se añadieron por medio de una pipeta en el tubo. A un vial de 15 mL se añadieron 0,2-0,5 mL de disolución de TIBAI (1M en tolueno) y 10-30 mL de 1-hexeno anhidro. El vial se selló con una membrana y tapón de aluminio. El tubo catalizador y las disoluciones TIBAI/1-hexeno se sacaron de la caja seca, y mientras se soplabá con N<sub>2</sub>, el tubo catalizador se montó en el reactor y la disolución de TIBAI/1-hexeno se añadió al reactor por medio de una cánula. La entrada de N<sub>2</sub> se cerró entonces y el reactor se ventiló para liberar el exceso de N<sub>2</sub>. Después se añadió hexano (300 mL) en el reactor. El reactor se ventiló de nuevo para liberar el exceso de N<sub>2</sub>. El agitador se puso a 500 rpm y el reactor se calentó a 85°C. El contenido del tubo catalizador se añadió en el reactor empujándolo con hexano (100 mL). Se añadió entonces rápidamente etileno (130 psig (1137 kPa)) en el reactor y el flujo se mantuvo constante a lo largo de la reacción. La mezcla de reacción se agitó durante 40 minutos a 85°C y se dejó enfriar antes de ventilar el exceso de etileno. El polímero se aisló eliminando los compuestos volátiles a temperatura ambiente, seguido por secado a 70°C al vacío durante 2-3 horas.

#### B. Ejemplos (y Ejemplos Comparativos) 5-11.

20 Las polimerizaciones que utilizan los sistemas catalíticos soportados preparados en los Ejemplos 5-11 y Ejemplos Comparativos (5-11) se llevaron a cabo en un reactor autoclave esmaltado de 22,5 mL, equipado con un agitador mecánico, un calentador externo para el control de la temperatura, entrada de membrana y suministro regulado de nitrógeno y etileno en una guantera de atmósfera inerte (Nitrógeno). El reactor se secó y se desgasificó a 115°C durante 5 horas y después se purgó con nitrógeno a temperatura ambiente durante unas cinco horas adicionales. El diluyente, comonomero, y barredor se añadieron a temperatura ambiente y presión atmosférica. Específicamente, se añadieron hexano (4,850 mL), tri-n-octilaluminio (4 mmoles, 0,2 mL de 0,02 mol/l de disolución de tri-n-octilaluminio en hexano) y hexeno (50 µL), a temperatura ambiente. El reactor se calentó a temperatura de procesado (85°C) mientras se agitaba a 800 rpm. Se añadió etileno a una presión de 130 psig (1137 kPa). El activador y el catalizador [0,1 mL de suspensión de tolueno (3 mg/mL)], se inyectaron a la condiciones de procesado. La polimerización se continuó mientras se mantenía al recipiente de reacción dentro de 2°C de la temperatura de procedimiento objetivo (85°C) y 2 psig (14 kPa) de presión de procedimiento objetivo (130 psig (1137 kPa), por adición automática de etileno a demanda). La reacción se apagó después de que una cantidad predeterminada de etileno se hubiera consumido (cantidad de etileno acumulativa de 75 psi (517 kPa)) o hasta que un tiempo de reacción máximo de 40 minutos hubiera pasado. La reacción se apagó por presurización del reactor a 30 psig (207 kPa) por encima de la presión del procedimiento objetivo con una mezcla gaseosa compuesta de 5% en moles de oxígeno en argón. El reactor se enfrió entonces, se ventiló y el polímero se recuperó por centrifugado al vacío de la mezcla de reacción. Los datos pertinentes para los polímeros preparados por los sistemas catalíticos de los Ejemplos 5-11, se resumen en la Tabla 3.

#### Caracterización para muestras PPR

40 Para ensayo analítico, se prepararon disoluciones de muestra de polímero disolviendo el polímero estabilizado 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT, 99% de pureza se obtuvo de Aldrich) en 1,2,4-triclorobenceno (TCB 99+% de pureza de Aldrich; 5 gm de BHT en 4 L de TCB), a 160°C en un horno agitador durante aproximadamente 3 horas. La concentración típica de polímero en disolución es entre 0,4 a 0,9 mg/mL.

45 Los pesos moleculares (peso molecular promedio en peso (Mw) y peso molecular promedio en número (Mn)) y la distribución de peso molecular (MWD = Mw/Mn), a la que se denomina a veces como la polidispersión (PDI) del polímero, se midió por Cromatografía por Permeación en Gel usando un GPC de Symyx Technology equipado con detector de dispersión de luz evaporativa y calibrado usando patrones de poliestireno (Polymer Laboratories: Equipo de Calibrado de Poliestireno S-M-10: Mp (pico Mw) entre 5000 y 3.390.000). Las muestras se hicieron marchar en TCB a (135°C temperaturas de muestra, 160°C horno/columnas) usando tres columnas en serie de Polymer Laboratories: PLgel 10 mm Mixed-B 300 x 7,5 mm. No se emplearon correcciones de estiramiento de columna. Los análisis numéricos se llevaron a cabo usando software Epoch® disponible por Symyx Technologies.

55 Las muestras para análisis infrarrojo se prepararon depositando la disolución polimérica estabilizada en una oblea silanizada (número de parte S10860, Symyx). Mediante este método, aproximadamente entre 0,12 y 0,24 mg de polímero se deposita en la célula de la oblea. Las muestras se analizaron posteriormente en un espectrómetro Bruker Equinox 55 FTIR equipado con accesorio de muestra reflectante especular Pike's MappIR. Los espectros, que cubren un intervalo espectral de 5000 cm<sup>-1</sup> a 500 cm<sup>-1</sup>, se recogieron a una resolución de 2 cm<sup>-1</sup> con 32 barridos.

Para etileno hexeno, el % en peso de copolímero se determina por medio de la medida de la banda de deformación de metilo a ~1375 cm<sup>-1</sup>. La altura del pico de esta banda se normaliza mediante la banda de combinación y sobretono a ~4321 cm<sup>-1</sup>, que corrige por diferencias de longitud de camino. La altura del pico normalizado se

correlaciona a las curvas de calibrado individuales a partir de los datos de H-NMR para predecir el % en peso de contenido de copolímero en un intervalo de concentración de ~2 a 25% en peso para buteno y hexeno y ~2 a 35% en peso para octeno. Típicamente, se alcanzan correlaciones R2 de 0,98 o más.

#### DSC para muestras PP

- 5 Se hizo análisis térmico usando un DSC 1290 TA Instruments calentando primero la muestra de 25°C a 220°C a 10°C/min, isoterma a 220°C durante 10 minutos, después enfriando a 10°C/min de 220°C a 25°C y finalmente de nuevo calentando a 220°C a 10°C/min. Se han presentado los segundos resultados de calor.

#### Ejemplo 1

##### (1-1) Tratamiento químico de silicato laminar de intercambio iónico

- 10 Se agitó BenClay SL (100 g, obtenido a partir de Mizusawa Industrial Chemicals Ltd.) con 100 g de ácido sulfúrico (96% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) en 376,5 g de agua a 90°C durante 6 h. Después de enfriar a temperatura ambiente toda la noche, la arcilla se lavó repetidamente con agua destilada y se separó por centrifugado hasta que el pH del sobrenadante final fue 3. Esto requirió 5 a 10 lavados. Se trataron dos cargas adicionales de 100 g con ácido como anteriormente. La muestra de arcilla lavada combinada se secó al aire a 130°C durante 48 horas. Se recuperaron 211,1 g (70%) de arcilla seca. La superficie específica fue 285 m<sup>2</sup>/g. El análisis elemental encontró 4,7% de Al y 32,3% de Si para una relación molar Al/Si de 0,152. En todos los casos, antes del tratamiento químico adicional, la arcilla tratada con ácido se secó en una corriente de nitrógeno anhidro a 200°C durante 6 horas y se almacenó en una caja seca (oxígeno <2 ppm; agua <1 ppm) para el futuro uso.

##### (1-2) Adición de compuestos de organoaluminio a la arcilla tratada con ácido

- 20 En la caja seca, a un matraz de fondo redondo de 250 ml equipado con una barra agitadora magnética, se añadieron 20,231 gramos de la Benclay SL tratada con ácido recién seca y aproximadamente 80 ml de tolueno anhidro. Mientras se agitaba la suspensión a temperatura ambiente, se añadió lentamente en gotas trietilaluminio puro (5,077 g, 0,045 moles). Inmediatamente el matraz se calentó y la agitación se paró después de 1 h. Esta suspensión se dejó estar durante unas 3 horas adicionales, con agitación periódica (1-2 minutos) cada 15-20 minutos. La suspensión se filtró, se lavó con tolueno (3 x 25 mL) y heptano (1 x 25 mL) y se secó al vacío toda la noche (~15 horas). Las muestras de arcilla tratadas con TEAL se recuperaron en >90% de rendimiento y se almacenaron en el congelador en caja seca (-35°C) hasta que se tuvieran que usar.

##### (1-3) Síntesis de activador modificado con indol

- 30 En la caja seca, a un matraz de fondo redondo de 250 ml se añadió la Benclay tratada con TEAL (10,390 g, como se describe en 1-2) y 100 mL de o-xileno anhidro. A la suspensión agitada se añadió una disolución de o-xileno de 4,5,6,7-tetrafluoroindol (1,891 g, 0,010 moles). Después de agitar durante 15 minutos, la agitación se paró y la mezcla de reacción se calentó a 100°C. Durante este tiempo, la mezcla de reacción se agitó periódicamente durante 1-2 minutos cada 15-20 minutos. Después de los primeros 30 minutos a 100°C, el color de la disolución pasa de incolora a amarillo dorado. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se recogió por filtración al vacío para dar un sólido amarillo (dorado) y una disolución amarilla clara. El sólido se lavó con tolueno (3 x 50 mL) y se secó al vacío durante ~15 horas. Las muestras de arcilla modificada con indol se recuperaron en >90% de rendimiento y se almacenaron en el congelador en caja seca (-35°C) hasta que se fueran a usar.

##### (1-4) Adición de metaloceno al sistema activador

- 40 En la caja seca, a un matraz de fondo redondo de 100 mL, equipado con una barra agitadora, se añadieron 4,2 g de arcilla tratada con alquilaluminio modificada con indol (como se describe en 1-3), 35 mL de tolueno anhidro, y *rac*-dimetilsililbis[(2-metil-4-fenil)indenil]zirconiometilo (0,040 g, 0,068 mmoles) como una suspensión en tolueno con agitación. Inmediatamente el color de la suspensión se vuelve rojizo. Con el tiempo, el color de la suspensión se decolora de rojo a un color amarillo/verde. La agitación se continua periódicamente (1-2 minutos, cada 30 minutos sobre un periodo de 3 horas). La agitación se paró y la mezcla de reacción se dejó estar durante ~15 h. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se filtró, se lavó con tolueno (3 x 25 mL), y se secó al vacío durante 6 horas. El catalizador se suspendió en aceite mineral (10% en peso) para marchas de polimerización futuras.

##### (1-5) Polimerización de propileno

Las polimerizaciones de propileno se llevaron a cabo como se describe mediante el procedimiento 1. Los datos de polimerización se resumen en la Tabla 1.

- 50 Ejemplo Comparativo 1

Comparativa (1-4) Adición de metaloceno al sistema activador

El sistema activador descrito en (1-1 y 1-2) se utilizó como el soporte de partida. En un matraz de fondo redondo de 50 mL, equipado con una barra agitadora, se añadieron 4,003 g del soporte activador (1-2) y ~25 mL de tolueno anhidro. A la suspensión agitada se añadió *rac*-dimetilsililbis[(2-metil-4-fenil)indenil]zirconiodimetilo (0,035 g, 0,060 mmoles, 0,015 mmoles/g de arcilla), como una suspensión de tolueno (~10 ml de tolueno), en gotas sobre un periodo de 5 minutos. En la adición del metaloceno, el color de la suspensión se volvió rosa o rojo, y como la mezcla de reacción se dejó estar, se decoloró a un verde oscuro/marrón. Durante este tiempo, la suspensión se agitó solo periódicamente (~1-2 minutos) cada 15-20 minutos durante las 6 primeras horas y posteriormente se dejó estar durante unas 9 horas adicionales. Después de este tiempo, la disolución se filtró, se lavó con tolueno (3 x 25 mL) y heptano (1 x 10 mL) y se secó al vacío durante 15 horas. El sólido se recuperó en alto rendimiento (>90%) y se almacenó en el congelador en caja seca (-35°C) para el futuro uso.

#### Comparativa (1-5) Polimerización de propileno

Las polimerizaciones de propileno se llevaron a cabo como se describe mediante el procedimiento 1. Los datos de polimerización se resumen en la Tabla 1.

#### Ejemplo 2

##### 15 (2-4) Adición de metaloceno al sistema activador

En la caja seca, a un matraz de fondo redondo de 100 mL, equipado con una barra agitadora, se añadieron 5,03 g de la arcilla tratada con alquilaluminio modificada con indol (como se describe en 1-3), 50 mL de tolueno anhidro. A esta suspensión se añadió una suspensión de tolueno de *rac*-dimetilsililbis[(2-metil-4-fenil)indenil]zirconiodimetilo (0,014 g, 0,024 mmoles; 0,005 mmoles de cat/g de arcilla) con agitación. Inmediatamente el color de la suspensión se volvió rojizo. A lo largo del tiempo, el color de la suspensión se decoloró de rojo a un color amarillo/verde. La agitación se continuó solo de forma intermitente (1-2 minutos, cada 15 minutos). La agitación se paró y la mezcla de reacción se dejó estar durante unas 1,5 horas adicionales. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se filtró, se lavó con tolueno (3 x 25 mL), y se secó al vacío durante 6 horas. El catalizador se suspendió en aceite mineral (10% en peso) para marchas de polimerización futuras.

##### 25 (2-5) Polimerización de propileno

Las polimerizaciones de propileno se llevaron a cabo como se describe mediante el procedimiento 1. Los datos de polimerización se resumen en la Tabla 1.

#### Ejemplo Comparativo 2

##### Comparativa (2-4) Adición de metaloceno al sistema activador

El sistema activador descrito en (1-2) se utilizó como el soporte de partida. En un matraz de fondo redondo de 100 mL, equipado con una barra agitadora, se añadieron 5,02 g del soporte activador (1-2) y ~50 mL de tolueno anhidro. A la suspensión agitada se añadió *rac*-dimetilsililbis[(2-metil-4-fenil)indenil]zirconiodicloruro (0,045 g, 0,075 mmoles, 0,015 mmoles/g de arcilla) como una suspensión de tolueno durante el periodo de 5 minutos. En la adición del metaloceno, el color de la suspensión se volvió verde. La agitación se paró y la disolución se dejó reaccionar durante 15 horas a temperatura ambiente. Durante este tiempo, la suspensión se agitó solo periódicamente (~1-2 minutos) cada 15-20 minutos durante las 6 primeras horas y posteriormente se dejó estar durante unas 9 horas adicionales. Después de este tiempo, la disolución se filtró, se lavó con tolueno (3 x 25 mL) y heptano (1 x 10 mL) y se secó al vacío durante 15 horas. El sólido se recuperó en alto rendimiento (>90%) y se almacenó en el congelador en caja seca (-35°C) para el uso futuro.

##### 40 Comparativa (2-5) Polimerización de propileno

Las polimerizaciones de propileno se llevaron a cabo como se describe debajo. Los datos de polimerización se resumen en la Tabla 1.

#### Ejemplo 3

##### (3-4) Adición de metaloceno al sistema activador

Un sistema activador preparado según (1-3) se utilizó como el soporte de partida. En un matraz de fondo redondo de 100 mL, equipado con una barra agitadora, se añadieron 2,138 g del soporte activador modificado con indol (1-3) y 25 mL de tolueno anhidro. A la suspensión agitada se añadió (1,3-MeBuCp)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> [3,9 mL de disolución 0,0166 M (0,649 g/100 mL de tolueno); 0,064 mmoles; 0,030 mmoles/g de arcilla] como una disolución de tolueno a lo largo de un periodo de 5 minutos. La agitación se paró y la disolución se dejó reaccionar durante 6 horas a temperatura ambiente. Durante este tiempo, la suspensión solo se agitó ocasionalmente (~1-2 minutos) cada 30 minutos. Después de este tiempo, la disolución se filtró, se lavó con tolueno (3 x 25 mL) y heptano (1 x 10 mL) y se secó al vacío durante 15 horas. Un sólido naranja se recuperó en alto rendimiento (>90%) y se almacenó en el congelador en caja seca (-35°C) para el futuro uso.

## (3-5) Polimerización de etileno/hexeno

Las polimerizaciones de etileno/hexeno se llevaron a cabo como se describe mediante el procedimiento 2a. Los datos de polimerización se resumen en la Tabla 2.

## Ejemplo Comparativo 3

## 5 Comparativa (3-4) Adición de metaloceno al sistema activador

El sistema activador descrito en (1-2) se utilizó como el soporte de partida. En un matraz de fondo redondo de 50 mL, equipado con una barra agitadora, se añadieron 2,114 g del soporte activador (1-2) y 25 mL de tolueno anhidro. A la suspensión agitada se añadió (1,3-MeBuCp)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> [3,8 mL de disolución 0,0166 M (0,649 g/100 mL de tolueno); (0,0248 mg, 0,063 mmoles); 0,030 mmol/g de arcilla] en gotas a lo largo de un periodo de 5 minutos. La agitación se paró y la disolución se dejó reaccionar durante 6 horas a temperatura ambiente. Durante este tiempo, la suspensión se agitó solo ocasionalmente (~1-2 minutos) cada 15-20 minutos. Después de este tiempo, la disolución se filtró, se lavó con tolueno (3 x 25 mL) y heptano (1 x 10 mL) y se secó al vacío durante 15 horas. El sólido se recuperó en alto rendimiento (>90%) y se almacenó en el congelador en caja seca (-35°C) para uso futuro.

## Comparativa (3-5) Polimerización de etileno/hexeno

15 Las polimerizaciones de etileno/hexeno se llevaron a cabo como se describe mediante el procedimiento 2a. Los datos de polimerización se resumen en la Tabla 2.

## Ejemplo 4

## (4-3) Síntesis de activador modificado por indol

20 Se compró K10 montmorillonita de Aldrich Chemical Co., y se secó en una corriente de nitrógeno inerte, anhidra, a 200°C durante 6 horas y se transfirió inmediatamente (bajo una atmósfera de N<sub>2</sub> inerte, anhidro) a una caja seca purgada con nitrógeno. Posteriores tratamientos de TEAL y modificaciones de indol se llevaron a cabo como se describe en (1-2) y (1-3) respectivamente.

## (4-4) Adición de metaloceno al sistema activador

25 El sistema activador descrito en (4-3) anterior se utilizó como el soporte de partida. En un matraz de fondo redondo de 100 mL, equipado con una barra agitadora, se añadieron 2,00 g del soporte activador modificado con indol (4-3) y 35 mL de tolueno anhidro. A la suspensión agitada se añadieron 0,220 g de una disolución al 10% en peso de (1,3-MeBuCp)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> (0,022 g, 0,056 mmoles, 0,028 mmoles/g de arcilla) en gotas a lo largo de un periodo de 5 minutos. La agitación se paró y la disolución se dejó reaccionar durante 6 horas a temperatura ambiente. Durante este tiempo, la suspensión se agitó solo ocasionalmente (~5 minutos) cada 30 minutos. Después de este tiempo, la disolución se filtró, se lavó con tolueno (3 x 25 mL) y heptano (1 x 10 mL) y se secó al vacío durante 15 horas. Un sólido naranja se recuperó en alto rendimiento (>90%) y se almacenó en el congelador en caja seca (-35°C) para uso futuro.

## (4-5) Polimerización de etileno/hexeno

35 Las polimerizaciones de etileno/hexeno se llevaron a cabo como se describen mediante el procedimiento 2a. Los datos de polimerización se resumen en la Tabla 2.

## Ejemplo Comparativo 4

## Comparativa (4-4) Adición de metaloceno al sistema activador

40 El sistema activador descrito en (4-2) se utilizó como el soporte de partida. En un matraz de fondo redondo de 100 mL, equipado con una barra agitadora, se añadieron 3,00 g del soporte activador (4-2) y 35 mL de tolueno anhidro. A la suspensión agitada se añadieron 0,328 g de una disolución de tolueno al 10% en peso de (1,3-MeBuCp)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> (0,033 g, 0,084 mmoles, 0,028 mmoles/g de arcilla) en gotas a lo largo de un periodo de 5 minutos. La agitación se paró y la disolución se dejó reaccionar durante 6 horas a temperatura ambiente. Durante este tiempo, la suspensión se agitó solo ocasionalmente (~5 minutos) cada 15-20 minutos. Después de este tiempo, la disolución se filtró, se lavó con tolueno (3 x 25 mL) y heptano (1 x 10 mL) y se secó al vacío durante 15 horas. El sólido se recuperó a alto rendimiento (>90%) y se almacenó en el congelador en caja seca (-35°C) para uso futuro.

## Comparativa (4-5) Polimerización de etileno/hexeno

Las polimerizaciones de etileno/hexeno se llevaron a cabo como se describe mediante el procedimiento 2a. Los datos de polimerización se resumen en la Tabla 2.

## Ejemplo 5

## (5-5) Polimerización de etileno/hexeno

La polimerización de etileno/hexeno utilizando el catalizador preparado en (3-4) se llevó a cabo bajo las condiciones de reacción descritas en el procedimiento 2b. Los datos de polimerización se resumen en la Tabla 3.

## 5 Ejemplo Comparativo 5

## Comparativa (5-4) Adición de metaloceno al sistema activador

El sistema activador descrito en (1-2) se utilizó como el soporte de partida. En un matraz de fondo redondo de 100 mL, equipado con una barra agitadora, se añadieron 2,131 g del soporte activador (1-2) y 25 mL de tolueno anhidro. A la suspensión agitada se añadió una disolución de (1,3-MeBuCp)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> [3,9 mL de disolución 0,0166 M (0,649 g/100 mL de tolueno); 0,025 g, 0,060 mmoles; 0,030 mmoles/g de arcilla] en gotas a lo largo de un periodo de 5 minutos. La agitación se paró y la disolución se dejó reaccionar durante 6 horas a temperatura ambiente. Durante este tiempo, la suspensión solo se agitó ocasionalmente (~5 minutos) cada 30 minutos. Después de este tiempo, la disolución se filtró, se lavó con tolueno (3 x 25 mL) y heptano (1 x 10 mL) y se secó al vacío durante 15 horas. El sólido se recuperó en alto rendimiento (>90%) y se almacenó en el congelador en caja seca (-35°C) para uso futuro.

## 15 Comparativa (5-5) Polimerización de etileno/hexeno

Las polimerizaciones etileno/hexeno se llevaron a cabo como se describe mediante el procedimiento 2b. Los datos de polimerización se resumen en la Tabla 3.

## Ejemplo 6

## (6-4) Adición de metaloceno al sistema activador

El sistema activador descrito en (4-3) se utilizó como el soporte de partida. En un vial de 30 mL, equipado con una barra agitadora, se añadieron 2,428 g del soporte activador modificado con indol (4-3) y 25 mL de tolueno anhidro. A la suspensión agitada se añadió (1,3-MeBuCp)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> (0,029 g, 0,056 mmoles, 0,028 mmoles/g de arcilla) como una disolución de tolueno, en gotas durante el periodo de 5 minutos. La agitación se paró después de 15 minutos y la disolución se dejó estar a temperatura ambiente toda la noche. Después de este tiempo, la disolución se filtró, se lavó con tolueno (3 x 10 mL) y heptano (1 x 10 mL) y se secó al vacío durante 15 horas. Un sólido amarillo verdoso se recuperó en alto rendimiento (>90%) y se almacenó en el congelador en caja seca (-35°C) para uso futuro.

## (6-5) Polimerización de etileno/hexeno

Las polimerizaciones de etileno/hexeno se llevaron a cabo como se describe mediante el procedimiento 2b. Los datos de polimerización se resumen en la Tabla 3.

## 30 Ejemplo Comparativo 6

## Comparativa (6-4) Adición de metaloceno al sistema activador

El sistema activador descrito en (4-2) se utilizó como el soporte de partida. En un matraz de fondo redondo de 50 mL, equipado con una barra agitadora, se añadieron 3,077 g del soporte activador (4-2) y 25 mL de tolueno anhidro. A la suspensión agitada se añadió (1,3-MeBuCp)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> [0,035 g, 0,089 mmoles; 0,029 mmoles/g de arcilla] en gotas durante un periodo de 5 minutos. La agitación se paró y la disolución se dejó estar toda la noche a temperatura ambiente y se almacenó a -35°C durante unos 2 días adicionales. Después de este tiempo, la disolución se filtró, se lavó con tolueno (3 x 10 mL) y heptano (1 x 10 mL) y se secó al vacío durante 15 horas. El sólido amarillo verdoso se recuperó en alto rendimiento (>90%) y se almacenó en el congelador en caja seca (-35°C) para uso futuro.

## Comparativa (6-5) Polimerización de etileno/hexeno

Las polimerizaciones de etileno/hexeno se llevaron a cabo como se describe mediante el procedimiento 2b. Los datos de polimerización se resumen en la Tabla 3.

## Ejemplo 6A

## (6A-4) Adición de metaloceno al sistema activador

El sistema activador descrito en (4-3) se utilizó como el soporte de partida. En un matraz de fondo redondo de 25 mL, equipado con una barra agitadora, se añadieron 2,00 g del soporte activador modificado con indol (4-3) y 15 mL de tolueno anhidro. A la suspensión agitada se añadió (1,3-MeBuCp)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> como una disolución de tolueno al 10% en peso (0,220 g de una disolución al 10% en peso; 0,022 g, 0,056 mmoles, 0,028 mmoles/g de arcilla), en gotas a lo largo de un periodo de 5 minutos. La agitación se paró después de 15 minutos y la disolución se dejó estar a temperatura ambiente durante 6 horas. Después de este tiempo, la disolución se filtró, se lavó con tolueno (3 x 10

mL) y heptano (1 x 10 mL) y se secó al vacío durante 15 horas. Un sólido amarillento se recuperó en alto rendimiento (>90%) y se almacenó en el congelador en caja seca (-35°C) para uso futuro.

(6A-5) Polimerización de etileno/hexeno

5 Las polimerizaciones de etileno/hexeno se llevaron a cabo como se describe mediante el procedimiento 2b. Los datos de polimerización se resumen en la Tabla 3.

Ejemplo Comparativo 6A

Comparativa (6A-4) Adición de metaloceno al sistema activador

10 El sistema activador descrito en (4-2) se utilizó como el soporte de partida. En un matraz de fondo redondo de 50 mL, equipado con una barra agitadora, se añadieron 3,00 g de la arcilla tratada con TEAL (4-2) y 25 mL de tolueno anhidro. A la suspensión agitada se añadió (1,3-MeBuCp)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> como una disolución de tolueno al 10% en peso (0,328 g de una disolución al 10% en peso; 0,033 g, 0,089 mmoles, 0,030 mmoles/g de arcilla) como una disolución de tolueno, en gotas a lo largo de un periodo de 5 minutos. La agitación se paró después de 15 minutos y la disolución se dejó estar a temperatura ambiente durante 6 horas. Después de este tiempo, la disolución se filtró, se lavó con tolueno (3 x 10 mL) y heptano (1 x 10 mL) y se secó al vacío durante 15 horas. Un sólido amarillento se recuperó (2,11 g) y se almacenó en el congelador en caja seca (-35°C) para uso futuro.

Comparativa (6A-5) Polimerización de etileno/hexeno

Las polimerizaciones de etileno/hexeno se llevaron a cabo como se describe mediante el procedimiento 2b. Los datos de polimerización se resumen en la Tabla 3.

Ejemplo 7

20 (7-3) Preparación del sistema activador

La arcilla como se prepara en (1-1) se utilizó como se describe, con la excepción de que la arcilla seca se molió usando un mortero, en la caja seca, para proporcionar un tamaño de partícula de arcilla más fino, más uniforme. Las etapas posteriores (1-2) y (1-3) se llevaron a cabo como se describe anteriormente en la arcilla molida.

(7-4) Adición de metaloceno al sistema activador

25 El sistema activador descrito en (7-3) se utilizó como el soporte de partida. En un matraz de fondo redondo de 25 mL, equipado con una barra agitadora, se añadieron 2,00 g del soporte activador modificado con indol (7-3) y 15 mL de tolueno anhidro. A la suspensión agitada se añadió (1,3-MeBuCp)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> como una disolución de tolueno al 10% en peso (0,220 g de una disolución al 10% en peso, 0,022 g, 0,056 mmoles, 0,028 mmoles/g de arcilla) como una disolución de tolueno, en gotas a lo largo del periodo de 5 minutos. La agitación se paró después de 15 minutos y la disolución se dejó estar a temperatura ambiente durante 2 horas. Después de este tiempo, la disolución se filtró, se lavó con tolueno (3 x 10 mL) y heptano (1 x 10 mL) y se secó al vacío durante 15 horas. Un sólido amarillento se recuperó en alto rendimiento (>90%) y se almacenó en un congelador en caja seca (-35°C) para uso futuro.

(7-5) Polimerización de etileno/hexeno

35 Las polimerizaciones de etileno/hexeno se llevaron a cabo como se describe mediante el procedimiento 2b. Los datos de polimerización se resumen en la Tabla 3.

Ejemplo Comparativo 7

Comparativa (7-4) Adición de metaloceno al sistema activador

40 El sistema activador descrito en (7-3) se utilizó como el soporte de partida, con la excepción de que la arcilla fue solo tratada con TEAL. En un matraz de fondo redondo de 50 mL, equipado con una barra agitadora, se añadieron 2,00 g del soporte de arcilla tratado con TEAL (x-2) y 25 mL de tolueno anhidro. A la suspensión agitada se añadió (1,3-MeBuCp)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> como una disolución de tolueno al 10% en peso (0,220 g de una disolución al 10% en peso; 0,022 g, 0,056 mmoles, 0,028 mmoles/g de arcilla) en gotas a lo largo del periodo de 5 minutos. La agitación se paró después de 15 minutos y la disolución se dejó estar a temperatura ambiente durante 6 horas. Después de este tiempo, la disolución se filtró, se lavó con tolueno (3 x 10 mL) y heptano (1 x 10 mL) y se secó al vacío durante 15 horas. Un sólido amarillento se recuperó (2,11 g) y se almacenó en el congelador en caja seca (-35°C) para uso futuro.

Comparativa (7-5) Polimerización de etileno/hexeno

Las polimerizaciones de etileno/hexeno se llevaron a cabo como se describe mediante el procedimiento 2b. Los datos de polimerización se resumen en la Tabla 3.



## Ejemplo 8

## (8-3) Preparación del sistema activador

Se preparó Benclay SL como se describe en (1-1) y se secó a 200°C durante 6 horas en una corriente de nitrógeno anhidro. Las partículas de arcilla de >600 micras ( $\mu\text{m}$ ) se aislaron utilizando una diámetro de malla 30 en la caja seca. Estos tamaños de partícula más grandes se molieron usando un mortero para proporcionar tamaños de partícula de arcilla <250  $\mu\text{m}$  (diámetro de malla 60). Las etapas posteriores (1-2) y (1-3) se llevaron a cabo como se describe anteriormente en esta arcilla molida.

## (8-4) Adición de metaloceno al sistema activador

El sistema activador como se describe en (8-3) se preparó y se utilizó como el soporte de partida. En un matraz de fondo redondo de 50 mL, equipado con una barra agitadora, se añadieron 2,449 g del soporte activador modificado con indol (8-3) y 25 mL de tolueno anhidro. A la suspensión agitada se añadió (1,3-MeBuCp)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> [4,4 mL de disolución 0,0166 M (0,649 g/100 mL de tolueno); 0,029 g; 0,064 mmoles; 0,030 mmoles/g de arcilla] en gotas a lo largo del periodo de 5 minutos. La agitación se paró después de 15 minutos y la disolución se dejó estar durante 6 horas a temperatura ambiente. Después de este tiempo, la disolución se filtró, se lavó con tolueno (3 x 10 mL) y heptano (1 x 10 mL) y se secó al vacío durante 15 horas. Un sólido amarillo-naranja se recuperó en alto rendimiento (>90%) y se almacenó en el congelador en caja seca (-35°C) para uso futuro.

## (8-5) Polimerización de etileno/hexeno

Las polimerizaciones de etileno/hexeno se llevaron a cabo como se describe mediante el procedimiento 2b. Los datos de polimerización se resumen en la Tabla 3.

## 20 Ejemplo Comparativo 8

## Comparativa (8-4) Adición de metaloceno al sistema activador

La arcilla descrita en el Ejemplo (8-3) se utilizó como el soporte de partida, con la excepción de que la arcilla solo se trató con TEAL, como se describe en (1-2). En un matraz de fondo redondo de 50 mL, equipado con una barra agitadora, se añadieron 2,504 g del soporte de arcilla tratado con teal (8-2) y 25 mL de tolueno anhidro. A la suspensión agitada se añadió (1,3-MeBuCp)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> [4,4 mL de disolución 0,0166 M (0,649 g/100 mL de tolueno); 0,029 g; 0,064 mmoles; 0,030 mmoles/g de arcilla], en gotas a lo largo del periodo de 5 minutos. La agitación se paró después de 15 minutos y la disolución se dejó estar a temperatura ambiente durante 6 horas. Después de este tiempo, la disolución se filtró, se lavó con tolueno (3 x 10 mL) y heptano (1 x 10 mL) y se secó al vacío durante 15 horas. Un sólido amarillento se recuperó (2,11 g) y se almacenó en el congelador de caja seca (-35°C) para uso futuro.

## Comparativa (8-5) Polimerización de etileno/hexeno

Las polimerizaciones de etileno/hexeno se llevaron a cabo como se describe mediante el procedimiento 2b. Los datos de polimerización se resumen en la Tabla 3.

## Ejemplo 9

## 35 (9-1) Tratamiento químico de silicato laminar de intercambio iónico

Se agitaron 50 g de Benclay SL con 108 g de ácido sulfúrico (96% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) en 190 g de agua a 100°C durante 2 h. Después de enfriar a temperatura ambiente toda la noche, la arcilla se lavó repetidamente con agua destilada y se separó mediante centrifugado hasta que el pH del lavado final fue 3. La arcilla lavada se secó al aire a 130°C durante 48 h. Se recuperaron 31,9 g (64%) de arcilla seca. La superficie específica fue 247 m<sup>2</sup>/g. El análisis elemental encontró 3,65% de Al y 37,6% de Si para una relación molar de Al/Si de 0,101. En todos los casos, antes del tratamiento químico adicional, la arcilla tratada con ácido se secó en una corriente de nitrógeno anhidro a 200°C durante 6 horas y se almacenó en una caja seca (oxígeno <2 ppm; agua <1 ppm) para el futuro uso.

## (9-3) Preparación del sistema activador

El sistema activador se preparó de una manera análoga a la que se describe en 1-2 y 1-3, con la excepción de que se utilizó el material de silicato laminar descrito anteriormente (9-1).

## (9-4) Adición de metaloceno al sistema activador

En un matraz de fondo redondo de 100 mL, equipado con una barra agitadora, se añadieron 2,007 g del soporte activador modificado con indol (5-3) y 25 mL de tolueno anhidro. A la suspensión agitada se añadió (1,3-MeBuCp)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> [3,6 mL de disolución 0,0166 M (0,649 g/100 mL de tolueno); 0,0236 g, 0,060 mmoles; 0,030 mmoles/g de arcilla] en gotas a lo largo del periodo de 5 minutos. La agitación se paró y la disolución se dejó reaccionar durante 6 horas a temperatura ambiente. Durante este tiempo, la suspensión solo se agitó

ocasionalmente (~5 minutos) cada 30 minutos. Después de este tiempo, la disolución se filtró, se lavó con tolueno (3 x 25 mL) y heptano (1 x 10 mL) y se secó al vacío durante 15 horas. Un sólido naranja se recuperó en alto rendimiento (>90%) y se almacenó en el congelador en caja seca (-35°C) para uso futuro.

#### (9-5) Polimerización de etileno/hexeno

- 5 Las polimerizaciones de etileno/hexeno se llevaron a cabo como se describe mediante el procedimiento 2b. Los datos de polimerización se resumen en la Tabla 3.

#### Ejemplo Comparativo 9

##### Comparativa (9-4) Adición de metaloceno al sistema activador

- 10 La arcilla descrita en el Ejemplo (9-1) se utilizó como el soporte de partida. Este soporte se sometió a tratamiento con TEAL como se describe en el Ejemplo (1-2). En un matraz de fondo redondo de 50 mL, equipado con una barra agitadora, se añadieron 2,131 g del soporte de arcilla tratada con TEAL (9-2) y 25 mL de tolueno anhidro. A la suspensión agitada se añadió (1,3-MeBuCp)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> [3,9 mL de disolución 0,0166 M (0,649 g/100 mL de tolueno); 0,025 g, 0,064 mmoles; 0,030 mmoles/g de arcilla], en gotas a lo largo del periodo de 5 minutos. La agitación se paró después de 15 minutos y la disolución se dejó estar a temperatura ambiente durante 6 horas. Después de este tiempo, la disolución se filtró, se lavó con tolueno (3 x 10 mL) y heptano (1 x 10 mL) y se secó al vacío durante 15 horas. Un sólido amarillento se recuperó en alto rendimiento (>90%) y se almacenó en el congelador en caja seca (-35°C) para uso futuro.

##### Comparativa (9-5) Polimerización de etileno/hexeno

- 20 Las polimerizaciones de etileno/hexeno se llevaron a cabo como se describe por el procedimiento 2b. Los datos de polimerización se resumen en la Tabla 3.

#### Ejemplo 10

##### (10-1) Tratamiento químico de silicato laminar de intercambio iónico

- 25 Se agitaron 50 g de BenClay SL con 108 g de ácido sulfúrico (96% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y 66 g de MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O en 190 g de agua a 100°C durante 2 h. Después de enfriar a temperatura ambiente toda la noche, la arcilla se lavó repetidamente con agua destilada y se separó por centrifugado hasta que el pH del lavado final fue 3. La arcilla lavada se secó al aire a 130°C durante 48 h. Se recuperaron 34,4 g (69%) de arcilla seca. La superficie específica fue 248 m<sup>2</sup>/g. El análisis elemental encontró 4,21% de Al y 36,2% de Si para una relación molar de Al/Si de 0,121. En todos los casos, antes del tratamiento químico adicional, la arcilla tratada con ácido se secó en una corriente de nitrógeno anhidro a 200°C durante 6 horas y se almacenó en una caja seca (oxígeno <2 ppm; agua <1 ppm) para uso futuro.

- 30 (10-3) Preparación del sistema activador

El sistema activador se preparó de una manera análoga a la que se describe en 1-2 y 1-3, con la excepción de que se utilizó el material de silicato laminar descrito anteriormente (10-1).

##### (10-4) Adición de metaloceno al sistema activador

- 35 En un matraz de fondo redondo de 100 mL, equipado con una barra agitadora, se añadieron 2,007 g del soporte activador modificado con indol (10-3) y 25 mL de tolueno anhidro. A la suspensión agitada se añadió (1,3-MeBuCp)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> [3,6 mL de disolución 0,0166 M (0,649 g/100 mL de tolueno); 0,0236 g, 0,060 mmoles; 0,030 mmoles/g de arcilla] como una disolución de tolueno, en gotas a lo largo del periodo de 5 minutos. La agitación se paró y la disolución se dejó reaccionar durante 6 horas a temperatura ambiente. Durante este tiempo, la suspensión solo se agitó ocasionalmente (~5 minutos) cada 30 minutos. Después de este tiempo, la disolución se filtró, se lavó con tolueno (3 x 25 mL) y heptano (1 x 10 mL) y se secó al vacío durante 15 horas. Un sólido naranja se recuperó en alto rendimiento (>90%) y se almacenó en el congelador en caja seca (-35°C) para uso futuro.

##### (10-5) Polimerización de etileno/hexeno

Las polimerizaciones de etileno/hexeno se llevaron a cabo como se describe mediante el procedimiento 2b. Los datos de polimerización se resumen en la Tabla 3.

- 45 Ejemplo Comparativo 10

##### Comparativa (10-4) Adición de metaloceno al sistema activador

- 50 La arcilla descrita en el Ejemplo (10-1) se utilizó como el soporte de partida. Este soporte se sometió a tratamiento con TEAL como se describe en el Ejemplo (1-2). En un matraz de fondo redondo de 50 mL, equipado con barra agitadora, se añadieron 1,993 g del soporte de arcilla tratada con teal (10-2) y 25 mL de tolueno anhidro. A la suspensión agitada se añadió (1,3-MeBuCp)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> [3,6 mL de disolución 0,0166 M (0,649 g/100 mL de tolueno);

0,023 g, 0,060 mmoles; 0,030 mmoles/g de arcilla], en gotas a lo largo del periodo de 5 minutos. La agitación se paró después de 15 minutos y la disolución se dejó estar a temperatura ambiente durante 6 horas. Después de este tiempo, la disolución se filtró, se lavó con tolueno (3 x 10 mL) y heptano (1 x 10 mL) y se secó al vacío durante 15 horas. Un sólido amarillento se recuperó en alto rendimiento (>90%) y se almacenó en el congelador en caja seca (-35°C) para uso futuro.

5

Comparativa (10-5) Polimerización de etileno/hexeno

Las polimerizaciones de etileno/hexeno se llevaron a cabo como se describe mediante el procedimiento 2b. Los datos de polimerización se resumen en la Tabla 3.

Ejemplo 11

10 (11-1) Tratamiento químico de silicato laminar de intercambio iónico

Se agitaron 50 g de BenClay SL con 54 g de ácido sulfúrico (96% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y 66 g de MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O en 190 g de agua a 100°C durante 2 h. Después de enfriar a temperatura ambiente toda la noche, la arcilla se lavó repetidamente con agua destilada y se separó por centrifugado hasta que el pH del lavado final fue 3. La arcilla lavada se secó al aire a 130°C durante 48 h. Se recuperaron 35,7 g (71%) de arcilla seca. La superficie específica fue 278 m<sup>2</sup>/g. El análisis elemental encontró 5,99% de Al y 33,9% de Si para una relación molar de Al/Si de 0,184. En todos los casos, antes del tratamiento químico adicional, la arcilla tratada con ácido se secó en una corriente de nitrógeno anhidro a 200°C durante 6 horas y se almacenó en una caja seca (oxígeno <2 ppm; agua <1 ppm) para uso futuro.

15

(11-3) Preparación del sistema activador

El sistema activador se preparó de una manera análoga a la que se describe en 1-2 y 1-3, con la excepción de que se utilizó el material de silicato laminar descrito anteriormente (11-1).

20

(11-4) Adición de metaloceno al sistema activador

En un matraz de fondo redondo de 100 mL, equipado con una barra agitadora, se añadieron 2,008 g del soporte activador modificado con indol (11-3) y 25 mL de tolueno anhidro. A la suspensión agitada se añadió (1,3-MeBuCp)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> [3,6 mL de disolución 0,0166 M (0,649 g/100 mL de tolueno); 0,0236 g, 0,060 mmoles; 0,030 mmoles/g de arcilla] en gotas a lo largo del periodo de 5 minutos. La agitación se paró y la disolución se dejó reaccionar durante 6 horas a temperatura ambiente. Durante este tiempo, la suspensión se agitó solo ocasionalmente (~5 minutos) cada 30 minutos. Después de este tiempo, la disolución se filtró, se lavó con tolueno (3 x 25 mL) y heptano (1 x 10 mL) y se secó al vacío durante 15 horas. Un sólido naranja se recuperó en alto rendimiento (>90%) y se almacenó en el congelador en caja seca (-35°C) para uso futuro.

25

30 (11-5) Polimerización de etileno/hexeno (23831-70)

Las polimerizaciones de etileno/hexeno se llevaron a cabo como se describe mediante el procedimiento 2b. Los datos de polimerización se resumen en la Tabla 3.

Ejemplo Comparativo 11

Comparativa (11-4) Adición de metaloceno al sistema activador

La arcilla descrita en el Ejemplo (11-1) se utilizó como el soporte de partida. Este soporte se sometió a tratamiento con TEAL como se describe en el Ejemplo (1-2). En un matraz de fondo redondo de 50 mL, equipado con una barra agitadora, se añadieron 2,022 g del soporte de arcilla tratada con TEAL (11-2) y 25 mL de tolueno anhidro. A la suspensión agitada se añadió (1,3-MeBuCp)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> [3,7 mL de disolución 0,0166 M (0,649 g/100 mL de tolueno); 0,024 g, 0,061 mmoles; 0,030 mmoles/g de arcilla], como una disolución de tolueno, en gotas a lo largo del periodo de 5 minutos. La agitación se paró después de 15 minutos y la disolución se dejó estar a temperatura ambiente durante 6 horas. Después de este tiempo, la disolución se filtró, se lavó con tolueno (3 x 10 mL) y heptano (1 x 10 mL) y se secó al vacío durante 15 horas. Un sólido amarillento se recuperó en alto rendimiento (>90%) y se almacenó en el congelador en caja seca (-35°C) para uso futuro.

40

Comparativa (11-5) Polimerización de etileno/hexeno

Las polimerizaciones de etileno/hexeno se llevaron a cabo como se describe mediante el procedimiento 2b. Los datos de polimerización se resumen en la Tabla 3.

45

TABLA 1. Datos de polimerización que utiliza sistemas catalíticos de los Ejemplos 1 y 2.

Preparado	Cantidad de cat. (mg)	Rendimiento (g)	Productividad del catalizador (g de pol./g de cat.)	Mw (x 10 <sup>5</sup> )	Mw/Mn	Densidad de bulto (g/cm <sup>3</sup> )	DSC 2ª fusión (C)
Ejemplo 1	26,2	57,57	2197	3,08	13,1	0,395	150,9
Ejemplo 1	26,7	80,53	3016	3,45	5,6	0,421	151,3
Ejemplo 1	25,6	38,45	1502	2,81	9,7	0,391	149,9
Ejemplo 1	26,8	54,09	2018	3,14	11,8	0,400	150,8
Promedio	26,3	57,66	2183	3,1	10,1	0,402	150,7
Ejemplo Comparativo 1	24,5	31,76	1296	2,47	6,3	0,427	148,4
Ejemplo Comparativo 1	25,1	37,96	1512	2,19	6,2	0,424	147,5
Ejemplo Comparativo 1	25,9	38,76	1497	1,98	8,8	0,429	147,1
Ejemplo Comparativo 1	27,5	40,18	1461	1,95	9,4	0,418	148,2
Ejemplo Comparativo 1	24,8	34,61	1396	1,78	9,0	0,416	148,3
Promedio			1432	2,07	7,9	0,423	147,9
Ejemplo 2	50,1	35,26	704	4,36	11,9	0,461	150,9
Ejemplo 2	51,0	32,10	629	3,15	11,8	0,444	151,1
Ejemplo 2	49,2	37,32	759	3,02	13,1	0,445	151,1
Ejemplo 2	49,30	42,54	863	3,22	15,8	0,449	151,6
Promedio	49,9	36,81	739	3,44	13,15	0,450	151,2
Ejemplo Comparativo 2	42,4	62,44	1473	1,99	3,1	0,407	149,2
Ejemplo Comparativo 2	42,9	65,33	1523	1,47	3,1	0,415	148,4

TABLA 2. Datos de polimerización que utiliza sistemas catalíticos de los Ejemplos 3 y 4.

Catalizador	Cantidad de catalizador (mg)	Productividad (g de polímero/g de cat*h)	Mw (x 10 <sup>5</sup> )	Mw/Mn	Densidad de bulto
Ejemplo 3	24,7	1385	1,83	2,4	0,392
Ejemplo 3	26,6	1525	1,82	2,3	0,407
Promedio	25,7	1455	1,83	2,4	0,400
Ejemplo Comparativo 3	50,4	1284	1,62	2,3	0,344
Ejemplo Comparativo 3	50,2	1372	1,68	2,3	0,420
Promedio	50,3	1328	1,65	2,3	0,382
Ejemplo 4	25,5	1765	1,79	2,47	0,200
Ejemplo 4	25,7	1890	1,80	2,33	0,219
Promedio	25,6	1828	1,80	2,4	0,210
Ejemplo Comparativo 4	49,9	1497	1,80	2,26	0,224
Ejemplo Comparativo 4	50,0	1616	1,67	2,35	0,32
Ejemplo Comparativo 4	50,6	1547	1,71	2,38	0,231
Promedio	50,3	1581	1,69	2,37	0,276

ES 2 408 122 T3

TABLA 3. Datos de polimerización que utiliza sistemas catalíticos de los Ejemplos 5-11.

Entrada	Experimento Marcha núm.	Productividad del cat. (g de pol./g de cat.*h)	Mw	Mw/Mn	1-hexeno (% en peso)
Ejemplo 5					
1	1	1369	471092	1,8	3,0
2	1	1173	480211	1,8	2,9
3	1	1304	469675	1,8	3,2
4	1	1167	469675	1,7	3,4
Promedio		1253	471663	1,8	3,1
Desv. Estándar		100	5076	0,0	0,2
Ejemplo Comparativo 5					
1	1	772	454217	1,8	3,7
2	1	792	474279	1,7	4,9
3	1	857	466496	1,8	3,2
4	1	781	471032	1,8	3,5
Promedio		801	466506	1,8	3,8
Desv. Estándar		39	8793	0,0	0,7
Ejemplo 5A					
1	2	1811	481723	1,8	3,1
2	2	1331	481876	1,8	3,2
3	2	1556	474281	1,8	3,2
4	2	1339	471572	1,8	2,9
Promedio		1509	477363	1,8	3,1
Desv. Estándar		226	5241	0,0	0,1
Ejemplo Comparativo 5A					
1	2	1097	434245	1,9	3,3
2	2	1007	495291	1,9	5,5
3	2	1138	492116	1,8	3,0
4	2	964	492663	1,8	3,0
Promedio		1051	478579	1,8	3,7
Desv. Estándar		80	29588	0,0	1,2

ES 2 408 122 T3

Ejemplo 6					
1	3	5292	520003	1,6	2,9
2	3	5068	496885	1,7	2,9
3	3	4756	534374	1,6	3,0
4	3	4402	501231	1,7	2,9
5	3	4555	493529	1,6	2,9
6	3	3587	485147	1,7	2,8
7	3	3614	486929	1,7	2,7
8	3	3796	511650	1,6	2,6
Promedio		4384	503719	1,6	2,8
Desv. Estándar		658	17119	0,0	0,1
Ejemplo Comparativo 6					
1	3	2617	516758	1,7	2,6
2	3	2398	500992	1,7	2,6
3	3	2448	511444	1,6	2,5
4	3	2273	522151	1,7	2,7
5	3	2920	496035	1,7	2,7
6	3	2807	505999	1,7	2,8
7	3	2947	505491	1,6	2,7
8	3	2685	492437	1,6	2,7
Promedio		2637	506413	1,7	2,7
Desv. Estándar		249	10096	0,0	0,1
Ejemplo 6A					
1	2	3863	561682	1,8	3,1
2	2	3775	550256	1,7	2,9
3	2	3294	551118	1,8	3,0
4	2	3389	535516	1,7	2,8
Promedio		3580	549643	1,8	3,0
Desv. Estándar		281	10756	0,1	0,1
Ejemplo Comparativo 6A					
1	2	3476	528000	1,8	2,7
2	2	3430	533326	1,7	2,6

ES 2 408 122 T3

3	2	3335	553081	1,7	2,9
4	2	2936	545294	1,7	2,6
Promedio		3294	539925	1,7	2,7
Desv. Estándar		246	11368	0,0	0,1
Ejemplo 7					
1	2	2013	502994	1,8	3,1
2	2	1862	485244	1,8	3,8
3	2	1640	475691	1,7	2,9
4	2	1583	509755	1,8	3,2
Promedio		1774	493421	1,8	3,2
Desv. Estándar		200	15702	0,0	0,4
Ejemplo Comparativo 7					
1	2	924	507816	1,9	3,2
2	2	1008	510590	1,8	3,2
3	2	904	507299	1,8	3,0
Promedio		945	508569	1,8	3,1
Desv. Estándar		55	1770	0,0	0,1
Ejemplo 8					
1	1	1453	493734	1,8	2,8
2	1	1505	493518	1,7	2,4
3	1	1372	482704	1,7	3,1
4	1	1306	475422	1,8	2,4
Promedio		1409	486345	1,7	2,7
Desv. Estándar		88	8918	0,0	0,4
Ejemplo Comparativo 8					
1	1	353	478873	1,8	2,1
2	1	450	482745	1,8	3,3
3	1	420	494550	1,7	2,6
4	1	363	501746	1,8	2,5
Promedio		397	489478	1,8	2,6
Desv. Estándar		46	10552	0,0	0,5



ES 2 408 122 T3

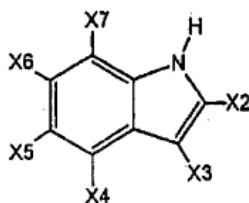
Ejemplo 8A					
1	2	2157	507686	1,8	3,0
2	2	1721	494956	1,8	3,1
3	2	1707	503188	1,7	3,0
4	2	1539	505394	1,7	2,8
Promedio		1781	502806	1,8	3,0
Desv. Estándar		264	5546	0,1	0,1
Ejemplo Comparativo 8A					
1	2	1352	503625	1,8	3,2
2	2	1294	506572	1,9	4,6
3	2	1290	507076	1,9	3,0
4	2	1277	508657	1,8	3,0
Promedio		1303	506482	1,8	3,4
Desv. Estándar		33	2102	0,0	0,8
Ejemplo 9					
1	1	790	465592	1,8	3,0
2	1	864	468323	1,8	2,6
3	1	997	474450	1,8	3,0
4	1	792	473548	1,7	3,0
Promedio		861	470478	1,8	2,9
Desv. Estándar		97	4231	0,0	0,2
Ejemplo Comparativo 9					
1	1	432	484983	1,8	3,3
2	1	501	479745	1,8	3,0
3	1	493	483786	1,8	2,4
4	1	530	477329	1,8	2,8
Promedio		489	481461	1,8	2,9
Desv. Estándar		41	3551	0,0	0,4
Ejemplo 10					
1	1	884	460911	1,8	2,7
2	1	1012	456696	1,7	2,9

ES 2 408 122 T3

3	1	917	454551	1,7	3,0
4	1	880	460322	1,8	3,0
Promedio		923	458120	1,8	2,9
Desv. Estándar		61	3022	0,0	0,1
Ejemplo Comparativo 10					
1	1	700	451451	1,7	5,2
2	1	632	468391	1,8	2,7
3	1	573	460098	1,8	2,7
4	1	561	465942	1,7	3,0
Promedio		616	461470	1,8	3,4
Desv. Estándar		64	7531	0,0	1,2
Ejemplo 11					
1	1	509	495767	1,7	2,4
2	1	563	487807	1,7	2,6
3	1	511	498420	1,7	2,4
4	1		419219	1,8	3,0
Promedio		528	475303	1,8	2,6
Desv. Estándar		31	37661	0,0	0,3
Ejemplo Comparativo 11					
1	1	491	469267	1,8	3,9
2	1	472	474899	1,8	10,8
3	1	411	488014	1,8	3,2
4	1	424	488569	1,8	2,4
Promedio		450	480187	1,8	5,1
Desv. Estándar		38	9639	0,0	3,9

## REIVINDICACIONES

1. Un activador soportado que comprende el producto de la combinación de un silicato laminar de intercambio iónico, un compuesto de organoaluminio y un compuesto heterocíclico, donde el compuesto heterocíclico se representa por la fórmula:



5

donde cada uno de X2, X3, X4, X5, X6 y X7 es independientemente hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo, un grupo alquilo halogenado o parcialmente halogenado, un grupo arilo, un grupo alcóxido, un grupo alcóxido halogenado o parcialmente halogenado, un grupo arilóxido, un grupo arilóxido halogenado o parcialmente halogenado, un grupo alquilo sustituido con arilo, o un grupo alquilo sustituido con arilo halogenado o parcialmente halogenado.

10 2. El activador según la reivindicación 1, en donde el silicato laminar de intercambio iónico se acidula mediante contacto con un ácido.

3. El activador según las reivindicaciones 1 o 2, en donde el grupo halogenado o parcialmente halogenado comprende un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de flúor.

15 4. El activador según la reivindicación 2, en donde el ácido comprende uno o más de ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, un ácido carboxílico, o un aminoácido.

5. El activador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el silicato laminar de intercambio iónico tiene una superficie específica de 100 a 450 m<sup>2</sup>/g.

6. El activador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el silicato laminar de intercambio iónico tiene una relación atómica (Al/Si) de aluminio y silicio que está en un intervalo de 0,05 a 0,4.

20 7. El activador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el silicato laminar de intercambio iónico se selecciona del grupo que consiste en: montmorillonita natural o sintética, nontronita, beidelita, volkonskoita, laponita, hectorita, saponita, sauconita, stevensita, vermiculita, halloysita, óxidos de aluminato, bentonita, caolinita, dickita, arcillas esmécticas, mica, magadiita, kenyaita, octosilicato, kanemita, makatita, atapulgita, sepiolita, materiales laminares zeolíticos, y mezclas de los mismos.

25 8. El activador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el silicato laminar de intercambio iónico comprende un silicato del grupo esmectita químicamente tratado.

9. El activador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el silicato laminar de intercambio iónico se ha tratado con uno o más de tetraetilamonio, tetrametilamonio, benciltrimetilamonio, trimetilamonio, trietilamonio, tripropilamonio, tributilamonio, dodecilamonio, N,N-dimetilanilinio, N,N-dietilanilinio, N,N-2,4,5-pentametilanilinio, N,N-dimetil-octadecilamonio, octadecilamonio, N,N-dimetil-p-n-butilanilinio, N,N-dimetil-p-trimetilsililanilinio, N,N-dimetil-1-naftilanilinio, N,N-2-trimetilanilinio, 2,6-dimetilanilinio, piridinio, quinolinio, N-metilpiperidinio, 2,6-dimetilpiridinio, 2,2,6,6-tetrametilpiperidinio, dimetiloxonio, dietiloxonio, difeniloxonio, furanio, oxofurano, tetrafenilfosfonio, fosfabenzonio, fosfanaftalenio, hexafluorofosfato, tetrafluoroborato y tetrafenilborato.

35 10. El activador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el silicato laminar de intercambio iónico se trata con un compuesto de organoaluminio, de manera que el silicato laminar de intercambio iónico tiene grupos de alquilaluminio unidos al mismo.

11. El activador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el compuesto de organoaluminio comprende un compuesto de alquilaluminio o alumoxano.

40 12. El activador según la reivindicación 11, donde el compuesto de organoaluminio comprende uno o más de trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, tri-iso-octilaluminio y trifenilaluminio.

13. El activador según cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en donde el silicato laminar de intercambio iónico es parte de un aglomerado con al menos un componente de óxido inorgánico seleccionado de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, AlPO<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

14. El activador según la reivindicación 13, en donde el silicato laminar de intercambio iónico se trata con ácido.
15. Un sistema catalítico que comprende un compuesto catalítico de polimerización de olefinas y el activador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.
- 5 16. El sistema catalítico según la reivindicación 15, en donde el compuesto catalítico comprende un compuesto de metal de transición bisindenilo con unión en puente.
17. El sistema catalítico según la reivindicación 16, en donde el compuesto catalítico comprende (1,3-MeBuCp)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>.
18. El sistema catalítico según la reivindicación 16, en donde el compuesto catalítico comprende *rac*-dimetilsililbis[(2-metil-4-fenil)indenil]zirconiodimetilo.
- 10 19. El sistema catalítico según la reivindicación 16, en donde el compuesto catalítico comprende *rac*-dimetilsililbis[(2-metil)indenil]zirconiodimetilo.
20. Un método para polimerizar olefinas que comprende poner en contacto las olefinas con el sistema catalítico según cualquiera de las reivindicaciones 15-19.